



**HAL**  
open science

# Vieillissement de surfaces d'isolateurs en résine époxy-anhydride : rôles respectifs des UV et du champ électrique

Valérie Dureault

► **To cite this version:**

Valérie Dureault. Vieillissement de surfaces d'isolateurs en résine époxy-anhydride : rôles respectifs des UV et du champ électrique. Physique [physics]. Université Joseph Fourier (Grenoble I), 1995. Français. NNT: . tel-02125264

**HAL Id: tel-02125264**

**<https://hal.science/tel-02125264>**

Submitted on 10 May 2019

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THESE

présentée par

**Valérie DUREAULT épouse OLLIER**  
ingénieur de l'INPG

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I**  
(arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et du 30 mars 1992)

spécialité : **PHYSIQUE**  
(option Science et Génie des Matériaux)

## **Vieillissement de surfaces d'isolateurs en résine époxy-anhydride : rôles respectifs des UV et du champ électrique**

soutenue le 24 janvier 1995 devant le jury composé de :

|     |               |            |
|-----|---------------|------------|
| Mme | M. RINAUDO    |            |
| M.  | J.L. GARDETTE | Rapporteur |
| M.  | M. GOLDMAN    | Rapporteur |
| Mme | B. GOSSE      |            |
| M.  | J. GATELLET   |            |
| M.  | J. VERDU      |            |

Thèse préparée au Laboratoire d'Electrostatique et de Matériaux Diélectriques - C.N.R.S.



## REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé d'une part au Laboratoire d'Electrostatique et de Matériaux Diélectriques du CNRS-Grenoble, et d'autre part au Centre de Recherche de Schneider Electric (Merlin Gerin) à Grenoble, dans le cadre d'un contrat CIFRE.

Je tiens à remercier très profondément Madame Bärbel GOSSE, Directeur de Recherches au CNRS qui a dirigé ce travail, pour sa disponibilité exemplaire, sa gentillesse, et surtout les précieux conseils qu'elle a su me donner tout au long des nombreuses discussions scientifiques que nous avons eues.

Je remercie également très sincèrement Messieurs Jean Luc GARDETTE, Directeur de Recherches au CNRS et Max GOLDMAN, Directeur de Recherches au CNRS, pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail ainsi que pour leur contribution scientifique remarquable et leur implication dans ce travail.

A Madame Marguerite RINAUDO, Professeur à l'Université Joseph Fourier de Grenoble qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury de cette thèse, j'adresse mes remerciements les plus respectueux.

Que Monsieur Jacques VERDU, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers de Paris accepte ma très profonde reconnaissance pour les enseignements précieux que j'ai pu recevoir à travers ses publications, ses livres et ses conseils directs sur le vieillissement des polymères et plus particulièrement des résines époxy. Je le remercie vivement d'avoir accepté de se joindre au jury de ma thèse.

D'autre part, je tiens à remercier conjointement Messieurs Jacques GATELLET, expert isolants au centre de recherches de Schneider Electric (Merlin gerin), qui a accepté de participer au jury, et Franck BOILEAU, responsable du Groupe Recherche Matériaux à Schneider Electric, pour leur contribution particulièrement motivante à l'orientation de ce travail et leur soutien tout au long de sa réalisation. Que Monsieur GATELLET reçoive mes plus vifs remerciements pour ses nombreuses explications éclairantes sur le comportement des matériaux isolants.

Mes remerciements vont également à Monsieur Jean-Pierre GOSSE, Professeur à l'Université Joseph Fourier de Grenoble et Directeur du Laboratoire d'Electrostatique et de Matériaux Diélectriques, et Messieurs Michel BARRAULT et Michel CABARET, directeur scientifique et directeur de la Direction des Recherches Générales à Schneider Electric, pour m'avoir accueillie respectivement au sein du Laboratoire d'Electrostatique et de Matériaux Diélectriques d'une part, et au Centre de Recherches de Schneider Electric d'autre part.



Je ne saurais oublier de remercier les équipes respectives qui m'ont accueillie et entourée au sein du LEMD, et au sein de Schneider Electric pour leur bonne humeur, l'aide qu'ils ont su m'apporter en de nombreuses occasions, en particulier :

Michel BRESSAC, Bruno FRICK, Robert VASSAL, pour leur contribution à la préparation des moules et des éprouvettes, Yves VIAL et Jean SANCHEZ pour l'aide qu'ils ont pu m'apporter à différentes reprises, et surtout pour l'humour et la gentillesse de toute cette équipe.

Marcel MACAIRE, Gilbert FERRAND pour leur contribution à la conception et la mise en oeuvre des dispositifs de vieillissement, pour leur disponibilité et leur amabilité.

Gérard LAULIER, Jean-Louis BELY, Claude MARTEAU, pour l'aide précieuse qu'ils ont pu m'apporter avec la plus grande simplicité à diverses occasions.

Georges CORNELLA et Marie Christine ANDRE pour leur contribution à l'analyse des vieillissements par Microscopie Electronique à Balayage, et aussi pour leur humour et leur gaîté.

Marie José JOHANNES pour sa contribution remarquablement efficace aux recherches bibliographiques sur divers thèmes entreprises au cours de ce travail.

Patrick MAS et Nathalie CAILLAULT, mes sympathiques collègues de bureau, pour l'agréable et sympathique compagnie qu'ils ont su m'apporter.

Que André LUNA, Jean Philippe FAVAN, Romuald JOSIEN et Bertrand DUCROIX trouvent ici mes sincères remerciements pour leur contribution enthousiaste à ce travail au travers des stages qu'ils ont effectués au centre de Recherche de Schneider Electric ou au Laboratoire d'électrostatique et de Matériaux Diélectriques.

Enfin, je tiens également à remercier ma famille, mes amis, et surtout Eric mon mari, pour leur soutien et leur affection tout au long de la rédaction de ce manuscrit.

# SOMMAIRE



|   |           |
|---|-----------|
| <b><u>INTRODUCTION</u></b>  | <b>11</b> |
| <b><u>CHAPITRE A : Bibliographie</u></b>                                    | <b>15</b> |
| I- Vieillessement d'isolateurs  | 17        |
| I-1 Vieillessement d'isolateurs d'extérieur                                 | 18        |
| I-1-1 Les facteurs de dégradation   | 18        |
| I-1-2 Les transformations chimiques et physiques mises en jeu               | 20        |
| I-1-3 Conclusion  | 22        |
| I-2 Vieillessement d'isolateurs d'intérieur                                 | 23        |
| I-2-1 Effet de la condensation  | 23        |
| I-2-2 Effet d'un défaut en surface  | 23        |
| I-2-3 Conclusion  | 25        |
| II- Vieillessement photochimique des polymères                              | 26        |
| II-1 Principes de la photochimie  | 26        |
| II-1-1 Conditions d'absorption de la lumière                                | 27        |
| II-1-2 Conditions pour que l'absorption soit suivie d'une réaction chimique | 28        |
| II-2 La photodégradation  | 29        |
| II-2-1 Mécanisme général  | 30        |
| II-2-2 Quelques caractéristiques de la photodégradation                     | 30        |
| II-3 Conclusion   | 31        |
| <b><u>CHAPITRE B : Partie Expérimentale</u></b>                             | <b>33</b> |
| <b>B-1 Matériaux Étudiés</b>  | <b>35</b> |
| I- Constituants de base   | 36        |
| I-1 Présentation des matériaux  | 36        |
| I-2 Analyse et caractérisation des constituants de base                     | 38        |
| I-2-1 Méthodes de caractérisation   | 38        |
| I-2-2 Résultats   | 39        |
| I-2-3 Conclusion  | 45        |
| II- Réaction de réticulation: étude bibliographique                         | 46        |
| II-1 Système époxy-anhydride non flexibilisé                                | 46        |
| II-1-1 Réaction de réticulation   | 46        |
| II-1-2 Réseau tridimensionnel de la matrice réticulée                       | 48        |
| II-2 Système époxy-anhydride flexibilisé par un diacide                     | 50        |
| III- Systèmes réticulés   | 51        |
| III-1 Modélisation structurale  | 51        |
| III-1-1 Structure chimique  | 51        |
| III-1-2 Calcul des Indices Fonctionnels                                     | 53        |
| III-2 Caractérisation structurale et validation des modèles                 | 53        |
| III-2-1 Attribution des bandes IR   | 53        |
| III-2-2 Comparaison par spectroscopie IRTF des systèmes I et II             | 54        |
| III-2-3 Conclusion  | 56        |
| IV- Conclusion  | 57        |

|  |   |               |
|--|---|---------------|
| <b>B-2</b>                               | <b>Méthodes expérimentales</b>                                      | <b>59</b>     |
| I-                                       | Dispositifs de vieillissement                                       | 60            |
| I-1                                      | Enceinte de vieillissement en laboratoire                           | 60            |
| I-2                                      | Installations en conditions de service                              | 63            |
| II-                                      | Caractérisation du vieillissement                                   | 65            |
| II-1                                     | Choix des techniques de caractérisation                             | 65            |
| II-2                                     | Caractérisation de la conduction de surface                         | 66            |
| II-2-1                                   | Technique du Déclin de Potentiel de Surface (DPS)                   | 66            |
| II-2-2                                   | Mesures de courants   | 68            |
| II-3                                     | Caractérisation de l'oxydation de surface                           | 70            |
| II-3-1                                   | Spectrophotométrie IRTF   | 70            |
| II-3-2                                   | Microanalyse X par dispersion d'énergie (EDX)                       | 72            |
| <br><b>CHAPITRE C : Photodégradation</b> |   | <br><b>73</b> |
| <b>C-1</b>                               | <b>Modification de la structure chimique</b>                        | <b>75</b>     |
| I-                                       | Etude de l'évolution de la structure chimique par IRTF              | 76            |
| I-1                                      | Systèmes bisphénoliques   | 76            |
| I-1-1                                    | Fonctions chimiques attaquées                                       | 76            |
| I-1-2                                    | Identification des produits formés                                  | 88            |
| I-1-3                                    | Epaisseur de la dégradation   | 99            |
| I-1-4                                    | Cinétique   | 104           |
| I-1-5                                    | Comparaison avec la photodégradation « en naturel »                 | 109           |
| I-2                                      | Système cycloaliphatique  | 114           |
| I-2-1                                    | Bilan de la dégradation   | 114           |
| I-2-2                                    | Interprétation des résultats  | 116           |
| I-3                                      | Comparaison des trois systèmes                                      | 116           |
| II-                                      | Mécanismes chimiques de la photodégradation                         | 119           |
| II-1                                     | Photodégradation intrinsèque  | 119           |
| II-1-1                                   | Identification des liaisons fragiles                                | 119           |
| II-1-2                                   | Réactions impliquées, produits obtenus                              | 120           |
| II-2                                     | Photo-oxydation induite   | 124           |
| II-2-1                                   | Identifications des hydrogènes labiles                              | 124           |
| II-2-2                                   | Réactions impliquées, produits obtenus                              | 125           |
| III-                                     | Conclusions   | 131           |
| <b>C-2</b>                               | <b>Modification des propriétés électriques</b>                      | <b>133</b>    |
| I-                                       | Evolution de la conduction superficielle                            | 134           |
| I-1                                      | Mesures de Déclin de Potentiel                                      | 134           |
| I-1-1                                    | Influence du temps d'irradiation                                    | 134           |
| I-1-2                                    | Influence de l'humidité à différents états de dégradation           | 136           |
| I-1-3                                    | Aspect topologique de la neutralisation des charges                 | 138           |
| I-2                                      | Mesures de résistance de surface                                    | 142           |
| I-2-1                                    | Variations de la résistance de surface avec la dégradation          | 143           |
| I-2-2                                    | Relation entre les mesures DPS et la conduction de surface          | 144           |
| I-3                                      | Conclusions   | 145           |
| II-                                      | Discussion : mode de dégradation des propriétés électriques sous UV | 146           |

|   |                |
|---|----------------|
| <b><u>CHAPITRE D : Dégradation sous champ électrique</u></b>                | <b>149</b>     |
| I- Essais sous contraintes combinées UV + champ                             | 152            |
| I-1 Essai en laboratoire  | 152            |
| I-1-1 Conditions opératoires  | 152            |
| I-1-2 Choix des techniques d'analyse  | 152            |
| I-1-3 Observation microscopique et analyses chimiques                       | 153            |
| I-1-4 Evolution des propriétés électriques par DPS                          | 158            |
| I-1-5 Conclusion  | 158            |
| I-2 Essai sur site  | 159            |
| I-2-1 Conditions opératoires  | 159            |
| I-2-2 Observation microscopique et analyses chimiques                       | 160            |
| I-2-3 Evolution des propriétés électriques par (DPS)                        | 165            |
| I-2-4 Conclusion  | 166            |
| II- Essai sous contrainte électrique seule                                  | 167            |
| II-1 Conditions opératoires   | 167            |
| II-2 Résultats  | 167            |
| II-2-1 Observations microscopiques et analyses chimiques                    | 167            |
| II-2-2 Evolution des propriétés électriques par DPS                         | 172            |
| II-3 Conclusion   | 172            |
| III- Discussion   | 173            |
| III-1 Vieillessement sous UV + champ électrique                             | 174            |
| III-2 Vieillessement sous champ seul  | 176            |
| III-3 UV et champ électrique : synergie ou antagonisme?                     | 177            |
| <br><b><u>CONCLUSION GENERALE</u></b>                                       | <br><b>179</b> |
| <br><b><u>REFERENCES</u></b>  | <br><b>183</b> |
| <br><b><u>ANNEXES</u></b>   | <br><b>193</b> |
| I- Caractéristiques spectrales des lampes UV et des filtres du détecteur UV | 195            |
| II- Mise en oeuvre des éprouvettes  | 197            |
| III- Calculs de répartition du champ électrique sur les éprouvettes         | 200            |



# INTRODUCTION





La vie d'un isolateur organique soumis à une composante électrique tangentielle élevée dans l'air peut être décrite de la façon suivante:

- dans une première phase appelée « phase silencieuse » du fait de l'absence de décharges électriques détectables, la surface de l'isolateur évolue lentement sous l'action conjuguée des facteurs de dégradation climatiques (UV, humidité, pollution, pluie, ...) et électriques (conduction de surface, éventuellement micro-décharges, effluves provenant de défauts de connexion environnants, ...). Cette évolution se traduit par une oxydation progressive de la surface provoquant une augmentation de la mouillabilité d'une part, et de la conduction de surface d'autre part.

- dans une seconde phase appelée phase des « Décharges Partielles » (décharges qui ne concernent qu'une partie de l'isolation), des décharges électriques importantes se développent dans l'air, au voisinage de la surface. Ces décharges sont également appelées « décharges chaudes » parce qu'elles dégagent une énergie capable de provoquer une dégradation thermique importante du matériau. Ces décharges provoquent une aggravation de la dégradation de la surface par accélération du processus d'oxydation.

- dans la troisième et dernière phase appelée « phase finale », l'énergie dégagée par les Décharges Partielles devient telle qu'elle aboutit à la carbonisation de la surface du diélectrique polymère, donnant ainsi naissance à un chemin conducteur constitué de carbone : c'est l'amorce du processus de cheminement. La propagation de ce cheminement d'une électrode à l'autre conduit rapidement et irrémédiablement au claquage en surface de l'isolateur par « contournement », c'est à dire par amorçage d'un ultime arc électrique très intense entre l'électrode et la tête du chemin conducteur le plus proche. Dès lors, l'isolateur est court-circuité d'une électrode à l'autre par le chemin conducteur constitué de carbone, il n'est plus capable de maintenir une différence de potentiel à ses bornes.

La phase qui détermine la durée de vie de l'isolateur est la phase « silencieuse » car elle est très souvent la plus longue. Elle est aussi la plus mal comprise, du fait du peu d'informations disponibles pour l'expérimentateur. Son étude nécessite des moyens d'investigation sensibles, donc délicats à utiliser sur des isolateurs réels, et une parfaite maîtrise des conditions d'application du champ électrique, ainsi que la prise en compte des facteurs climatiques.

Dans le cas des isolateurs d'extérieur, beaucoup d'interrogations subsistent concernant la phase précoce du vieillissement : les résultats seraient-ils identiques avec ou sans champ électrique dans cette phase de vieillissement en l'absence de décharges « détectables »? Ou bien au contraire le champ électrique joue-t-il un rôle majeur? Y a-t-il un effet de synergie entre l'action du champ électrique et celle des autres contraintes d'origine climatique?

Dans le cas des isolateurs d'intérieur, l'initiation-même du vieillissement reste particulièrement obscure et mal connue, probablement du fait de la durée des essais de vieillissement nécessaire pour engendrer des évolutions détectables.

Dans ce contexte, l'objet de notre étude est de déterminer le **mode de dégradation sous contraintes électrique et climatiques d'isolateurs en résine époxy dans la phase précoce**, en l'absence de décharges électriques détectables. L'objectif majeur est d'évaluer le **rôle et l'importance du facteur champ électrique par rapport aux contraintes climatiques, dans cette phase du vieillissement** qui détermine la durée de vie de l'isolateur. Notre second objectif consiste à évaluer **l'intérêt du rayonnement UV pour simuler ou même accélérer le vieillissement électrique** dans cette phase. Pour cela, une première étape sera de déterminer le mode de dégradation des résines époxy sous contraintes climatiques seules - notamment sous UV - afin de disposer d'une référence solide pour étudier le rôle du champ électrique dans une seconde étape.

Après un premier chapitre - bibliographique - consacré à une mise au point des connaissances actuelles sur le vieillissement des isolateurs (d'extérieur et d'intérieur) et sur la photodégradation des polymères, puis un second chapitre sur les aspects expérimentaux généraux de l'étude (matériaux étudiés, méthodes expérimentales de vieillissement et de caractérisation), nous abordons donc - au chapitre C - l'étude du mode de dégradation de systèmes époxy-anhydride sous UV. Nous étudions l'évolution de la structure chimique du polymère, les mécanismes impliqués, et les conséquences de la dégradation sur la modification des propriétés isolantes de surface. Le mode de dégradation correspondant à l'action spécifique des UV est discuté à la fin de ce chapitre. Dans le chapitre D, nous abordons l'étude du mode de dégradation des mêmes systèmes sous l'action combinée du champ électrique et des UV, puis sous l'action du champ électrique seul. La synthèse finale de tous les résultats obtenus sous UV, sous champ électrique et sous l'action combinée des deux contraintes est présentée à la fin de ce quatrième chapitre dans la partie discussion.

Dans la conclusion générale, nous rappelons les résultats principaux de notre travail, nous dégageons les rôles respectifs du champ électrique et des UV dans la dégradation, et nous statuons sur l'intérêt du rayonnement UV pour simuler ou accélérer le vieillissement électrique. Par ailleurs, nous soulignons les conséquences que peuvent avoir les conclusions de ce travail sur le choix de matériaux isolants en fonction des conditions d'utilisation des isolateurs.

# **A - BIBLIOGRAPHIE**

## **I- VIEILLISSEMENT D'ISOLATEURS**

- I-1 Vieillissement d'isolateurs d'extérieur
- I-2 Vieillissement d'isolateurs d'intérieur

## **II- VIEILLISSEMENT PHOTOCHEMIQUE DES POLYMERES**

- II-1 Principes de la photochimie
- II-2 La photodégradation
- II-3 Conclusion



## I VIEILLISSEMENT D'ISOLATEURS

Le vieillissement d'isolateurs polymères - soumis au champ électrique - dans l'air conduit irrémédiablement à une dégradation localisée sur la surface de l'isolateur pour la raison suivante : la répartition des composantes normales du champ électrique à l'interface de deux diélectriques parfaits 1 et 2 (de constantes diélectriques respectives  $\epsilon_1$  et  $\epsilon_2$ ) placés en série se fait suivant la loi :

$$\epsilon_1 E_1 = \epsilon_2 E_2$$

où  $E_1$  est le champ dans le diélectrique 1, et  $E_2$  la valeur du champ dans le diélectrique 2.

Le cas de l'interface isolateur/air n'y fait pas exception, bien que dans ce cas la loi ne s'applique qu'à la composante perpendiculaire du champ électrique. Comme la constante diélectrique de l'air ( $\epsilon_{\text{air}}=1$ ) est quatre à cinq fois plus faible que celle d'un diélectrique polymère comme la résine époxy ( $\epsilon_{\text{époxy}}= 4.5$ ), le champ électrique est donc 4 à 5 fois plus grand dans l'air que dans le diélectrique. C'est pourquoi le dimensionnement des isolateurs est conditionné avant tout par des problèmes de tenue diélectrique dans l'air qui limite considérablement le niveau de tension applicable par rapport à ce que sont capables de supporter les matériaux diélectriques. La conséquence au point de vue du vieillissement est que le phénomène d'amorçage des décharges électriques commence systématiquement dans l'air. Les manifestations de dégradation « visibles » sur l'isolant concernent donc toujours la surface du fait de son exposition aux effets des décharges dans l'air. Inversement, les phénomènes de claquage volumique rencontrés par exemple dans le cas des câbles isolés ne sont pas impliqués dans le vieillissement d'isolateurs dans l'air.

Par ailleurs, l'environnement climatique dans lequel l'isolateur fonctionne joue un rôle qui est loin d'être négligeable sur la dégradation de surface par les effets du vieillissement climatique (UV, pluie, pollution, etc.). En outre, des travaux récents ont démontré que l'état de la surface avait une influence considérable sur la caractéristique des décharges pouvant survenir dans l'air [HUDON-93]. Autant de raisons qui nous ont conduit à présenter séparément le vieillissement des isolateurs d'extérieur et celui des isolateurs d'intérieur.

## **I-1 Vieillissement d'isolateurs d'extérieur**

De nombreux travaux de recherche ont été réalisés dans les trente dernières années sur le vieillissement d'isolateurs polymères sous contraintes combinées électriques et climatiques.

### **I-1-1 Les facteurs de dégradation**

Dans un des premiers articles de mise au point sur ce sujet [PRATT-78], l'auteur décrit les deux modes de dégradation qui affectent principalement les isolations électriques en service à l'extérieur; il s'agit du vieillissement climatique d'une part (« weathering ») et du vieillissement électrique (conduisant au « tracking » ou cheminement) d'autre part. Pour ces deux types de vieillissement dont il rappelle les définitions, il décrit les facteurs de vieillissement impliqués ou soupçonnés et leurs effets respectifs sur la surface :

#### **. Vieillissement climatique**

Le vieillissement climatique est le résultat de l'action des facteurs de dégradation de l'environnement. A l'air libre, la surface des isolations électriques va être affectée par :

- . les radiations UV (photodégradation) et IR (effet thermique)
- . l'eau (hydrolyse)
- . la pollution (dégradation chimique par l'ozone, le SO<sub>2</sub>, le NO<sub>2</sub>, ...)
- . la pression hydrostatique

#### **. Vieillissement électrique: cheminement**

Le vieillissement électrique conduit irrémédiablement au phénomène de « cheminement » qui est un phénomène propre aux isolateurs organiques : la structure hydrocarbonée du polymère peut être réduite à du carbone élémentaire par carbonisation. L'une des conditions pour obtenir ce phénomène est l'application d'une haute tension sur l'isolation. Le cheminement est le résultat d'une chaîne d'événements faisant intervenir une modification de la surface due aux facteurs de dégradation suivants :

- . le courant de fuite (oxydation thermique et réactions électrochimiques)
- . les décharges partielles (oxydation et carbonisation)
- . les arcs électriques (carbonisation et érosion)

Concernant le vieillissement climatique, l'auteur souligne l'importance particulière des UV par rapport aux autres facteurs de dégradation. Concernant le phénomène de cheminement, les décharges sont le phénomène principalement responsable du développement de la « carbonisation » de la surface. Finalement, il ressort de cette mise au point que si les principaux facteurs de vieillissement climatique et électrique sont identifiés ainsi que les dégradations qu'ils engendrent (oxydation par les UV, dégradation thermique ou carbonisation par les décharges, ...), leur importance respective - notamment celle du vieillissement climatique par rapport au vieillissement électrique - dans la phase précoce reste mal définie. Les deux phénomènes apparaissent comme relativement déconnectés, même si l'auteur émet l'hypothèse (non vérifiée) que le vieillissement climatique peut fournir des sites préférentiels d'initiation des phénomènes de cheminement.

Simultanément, une étude basée sur des résultats expérimentaux obtenus lors d'essais de résistance au cheminement, de vieillissement climatique et d'absorption d'eau par des isolateurs polymères haute tension [TANAKA-78] souligne **l'importance des propriétés d'absorption d'eau (et de perte d'hydrophobicité) sur l'augmentation du courant de fuite à la surface** ainsi que l'influence prépondérante de la forme des isolateurs sur leurs performances relatives.

Beaucoup plus récemment, dans une mise au point sur l'état de développement actuel des standards d'essais pour isolateurs d'extérieurs [STARR-90], l'auteur liste de nouveau l'action respective des différents facteurs de dégradation. Il soulève un nouveau point important, celui de **l'importance prépondérante de l'alternance de phases « sèches » et « humides » dans les cycles de vieillissement artificiels** imposés aux isolateurs. En effet, cette alternance permet un certain «rétablissement» de l'état hydrophobe initial dans le cas de certains matériaux comme les silicones, rétablissement qui leur est interdit dans les procédures de dégradation continues, de ce fait beaucoup plus sévères.

Entre temps, une multitude de travaux est parue concernant le vieillissement sous contraintes combinées électriques et climatiques, sur des isolateurs de formes diverses (donc dans des conditions d'application du champ électrique différentes), et dans des conditions climatiques variées (donc difficilement comparables) [HALL-93]. Il en résulte une accumulation considérable de résultats dont il ressort finalement le schéma de dégradation présenté figure 1 pour le mode de dégradation d'isolateurs d'extérieur et les faits principaux suivants.

1) L'action combinée de décharges électriques en surface et des contraintes de vieillissement climatique provoque **l'oxydation progressive de la surface**; il en résulte une **augmentation progressive de la mouillabilité** (principalement évaluée par des variations d'angle de goutte) dont l'effet est d'augmenter **la conduction de surface et donc l'intensité du courant de fuite**.

2) **En conditions de forte humidité** (pluie, brouillard), l'intensité du courant devient de plus en plus importante au point d'être capable **d'assécher la surface dans certaines zones par effet Joule**. Les zones humides situées entre les zones sèches représentent alors des passages obligés pour le courant dont l'intensité s'intensifie davantage dans ces passages où les équipotentielles sont resserrées. Ceci provoque l'élargissement des zones sèches qui finissent par toutes se rejoindre pour finalement ceinturer l'isolateur. Toute la tension se reporte alors sur la « bande sèche » isolante ainsi constituée, et dans ces conditions, la tension de rupture diélectrique dans l'air peut être atteinte, provoquant **l'amorçage d'une décharge au dessus de cette bande sèche** [HURAUX-85, KÖNIG-91]. Suivant les conditions (niveau de tension appliqué, degré de sévérité de la pollution, profil de l'isolateur, ...), la décharge une fois amorcée, peut s'étendre le long de l'isolateur jusqu'à mettre en court-circuit la tension et la masse : c'est ce phénomène qu'on appelle le « **contournement électrique** ».



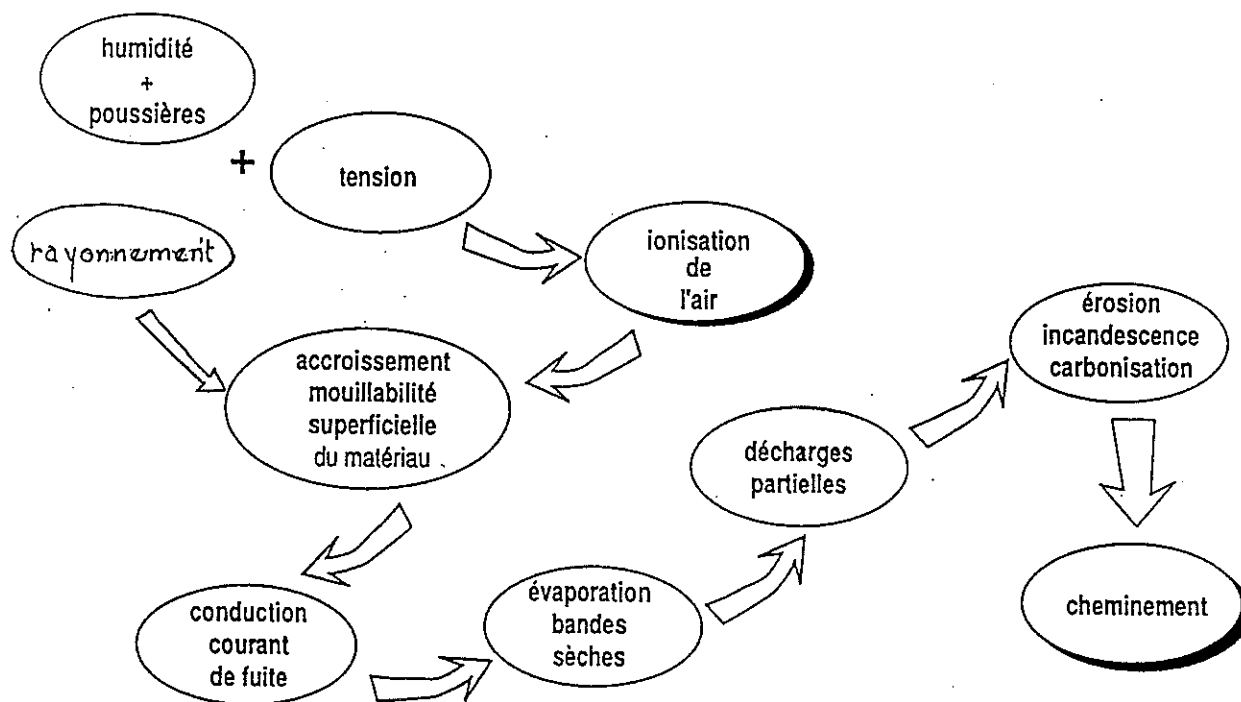


Figure 1 Vieillessement d'isolateurs en exposition extérieure

## I-1-2 Les transformations chimiques et physiques mises en jeu

La majorité des travaux sur le vieillissement des isolateurs d'extérieur porte en effet sur la phase des décharges partielles et la plupart d'entre eux sont réalisés sur des matériels. Aucune investigation n'a été faite à notre connaissance sur la phase précoce de vieillissement des isolateurs d'extérieur, en l'absence de décharge. Mais par ailleurs, certaines études ont été réalisées dans le but d'une meilleure compréhension des transformations subies par le matériau bien en amont de l'apparition du phénomène des bandes sèches. Nous en résumons les conclusions majeures ci-après.

### a. Interactions entre les décharges électriques et la surface d'isolants

#### . Influence d'un traitement par décharge couronne

Jestin [JESTIN-87] est l'un des premiers à s'être intéressé aux modifications physico-chimiques impliquées lors d'un vieillissement de type électrique, et leurs conséquences sur les propriétés électriques de surface. Il a étudié l'influence du vieillissement par la décharge couronne sur les transformations chimiques et sur les propriétés électriques de surface de résines époxy. Il montre que le traitement par décharge provoque une oxydation importante de la surface qui se traduit par l'apparition de gouttelettes constituées de produits oxydés ainsi qu'une augmentation de la mouillabilité. Parallèlement, il montre l'effet d'augmentation de conductivité de surface qu'il évalue par des mesures de déclin de potentiel. Par contre, l'effet d'un lavage à l'eau provoque la disparition des gouttelettes et la restauration de l'état initial. Un peu plus tard, la nature chimique des gouttelettes (ou nodules) a été analysée dans le détail [FOULON-93]; l'auteur démontre la présence d'acides carboxyliques en grande concentration dans ces nodules, capables de se transformer progressivement en cristaux [FOULON-93].

### **. Influence de la conductibilité de surface sur la nature des décharges**

Très récemment, Hudon et coll. [HUDON-93] ont étudié la transition de décharges de type « spark » (étincelle) caractérisées par des durées de 10 à 100 ns et des transferts de charge d'au moins 100 pC à des décharges de type « glow » (décharge couronne) caractérisées par des durées beaucoup plus longues et impliquant des transferts de charge beaucoup moins élevés. Nous remarquons que cette transition est en sens inverse par rapport aux évolutions couramment observées dans la pratique sur des isolateurs réels : dans ce cas les phénomènes vont de petites décharges de type couronne à des décharges plus intenses de type étincelle. Mais cette transition - étincelle à couronne - avait déjà été observée lors de traitements de longue durée par des décharges partielles sous champ électrique alternatif de surfaces en résine époxy par Reynders [REYNDERS-79]. L'étude montre que les décharges de type étincelle sont responsables des modifications initiales de la surface conduisant à une **augmentation de conductibilité de surface qui favorise la transition à une décharge de type couronne**. L'intérêt majeur de cette étude est de montrer l'influence de la conduction de surface du matériau sur le type de décharge électrique mis en jeu. Par ailleurs, la nature des produits de dégradation (nodules et cristaux) qui se forment en surface en fonction des deux types de décharges a également été étudiée [HUDON-91]. Parmi de nombreux autres produits d'oxydation, l'auteur montre que le principal constituant des cristaux - considérés comme la forme de dégradation prédominante dans leurs conditions d'analyse - est l'acide oxalique hydraté  $C_2H_2O_4, 2H_2O$ .

### **. Caractérisation d'un phénomène particulier du cheminement : la « chenille »**

Un certain nombre de travaux [ABULZAHAB-79], [PLUEKSAWAN-82] ont été réalisés sur la caractérisation du phénomène de « chenille », dénomination imagée décrivant **le cas d'une décharge se fixant sur la surface de l'isolant** (décharges « rampantes »), et provoquant l'initiation d'un processus de propagation de la décharge le long de la surface entre la « tête » du chemin conducteur formé par la décharge et l'électrode qui lui fait face. Ces phénomènes ont été principalement observés sur des surfaces volontairement recouvertes d'une couche de pollution. L'une des conclusions étonnantes de ces travaux concerne le fait que **la disposition d'une couche légèrement conductrice en surface peut retarder l'apparition de l'effet de chenille** [HURAUX-85].

#### *b. Influence de facteurs d'environnement sur les propriétés électriques*

### **. Influence de l'humidité sur la conductibilité de surface d'isolants**

Il existe dans la littérature de nombreux travaux sur l'influence de l'humidité sur les propriétés électriques d'isolants, notamment sur leurs propriétés de conduction de surface. Dans un article de synthèse rassemblant de nombreux résultats [DAS GUPTA-92], Das Gupta relate l'influence plus ou moins grande que peut avoir l'humidité relative sur la conduction de surface en fonction de la composition chimique du polymère [DOUGHTY-84], [DAS GUPTA-85], [DAS GUPTA-86], ainsi que de son oxydation [SAWA-71], [DAS GUPTA-87]. La plupart des résultats sont interprétés en terme de quantité d'eau absorbée par le polymère en volume ou adsorbée en surface. Cependant, ni les mécanismes de conduction électrique, ni les porteurs de charges impliqués, ni le rôle précis joué par l'eau n'ont pu être précisés.

### **. Influence de l'intensité de l'irradiation sur les propriétés électriques de résines époxy**

Gilfrich et coll. ont publié récemment une série d'articles portant sur une expérience de vieillissement à long terme sous irradiation de plusieurs matériaux isolants parmi lesquels les plastiques phénoliques [GILFRICH-91] et les plastiques époxy [GILFRICH-92]. Par rapport aux très nombreux essais climatiques et (ou) électriques décrits dans la littérature et dont la représentativité est parfois douteuse, ce travail est le premier à notre connaissance à mettre en évidence **le rôle primordial de la diffusion de l'oxygène et de l'intensité de l'irradiation sur la profondeur de dégradation et son influence sur les propriétés électriques**. Une distinction très claire a pu être faite entre les évolutions respectives des propriétés électriques en volume et en surface. En effet, si la représentativité des essais commence à être correctement maîtrisée dans le domaine de la photodégradation des polymères, beaucoup d'efforts restent à faire du côté des essais électriques, combinés ou non avec le vieillissement climatique.

### **I-1-3 Conclusion**

Le nombre important de publications - souvent très appliquées - sur le vieillissement des isolateurs exposés en extérieur témoigne de la diversité de situations que l'on peut rencontrer selon les matériaux, la forme des isolateurs, les conditions climatiques de vieillissement, etc. Un gros effort de standardisation des essais reste à faire si l'on veut pouvoir envisager de comparer les différents résultats et d'en tirer des lois générales. Concernant les différents phénomènes observés, un certain nombre de travaux récents concernent l'étude des modifications chimiques de la surface et leurs conséquences au niveau des propriétés électriques. Ainsi, un certain nombre de facteurs d'influences ont pu être dégagés : il semble en particulier que **l'état plus ou moins conducteur de la surface de l'isolateur ait une influence notable à différents instants de la dégradation**, soit au niveau de l'initiation des phénomènes de chenille, soit au niveau de la transition de décharges filamenteuses à des décharges couronnes, soit encore au niveau des conditions de formation des bandes sèches. **La conductibilité de surface apparaît donc comme un paramètre essentiel** caractérisant la dégradation de surface d'isolateurs extérieurs.

## I-2 Vieillessement d'isolateurs d'intérieur

Le vieillissement électrique d'isolateurs d'intérieur soumis à une contrainte électrique tangentielle (en surface) conjugue deux difficultés principales :

- les durées de vieillissement sans évolution apparente peuvent s'avérer extrêmement longues, ce qui rend difficile l'analyse et la détection des mécanismes mis en jeu
- les défaillances sont plus souvent liées à la présence de défauts pouvant être présents initialement (aspérité de l'électrode, défaut de moulage, bulle d'air en surface, défaut d'interface résine-électrode, ...) ou pouvant intervenir en cours de vieillissement (dépôt de poussières en surface, ...).

Ces défauts peuvent dans certains cas provoquer la « mort » de l'isolant en créant les conditions favorables à l'apparition de décharges de forte intensité puis au claquage par contournement.

Tout semble donc se passer - dans la phase de vieillissement précoce - selon la loi du tout ou rien.

Ces deux difficultés majeures sont probablement à l'origine du nombre très réduit de résultats disponibles dans la littérature sur ce cas particulier de vieillissement dont les mécanismes initiaux restent particulièrement obscurs. Cependant, il existe actuellement deux façons d'aborder ce type de vieillissement que nous nous proposons de résumer ci-après.

### **I-2-1 Effet de la condensation sur le vieillissement d'isolateurs d'intérieur**

Cette première approche du vieillissement des isolateurs d'intérieur concerne principalement les travaux de KÖNIG dont la théorie est la suivante [KÖNIG-89] :

les isolateurs d'intérieur subissent en service des cycles thermiques qui peuvent conduire à la formation de condensation à la surface. Comme les isolateurs neufs sont hydrophobes, cette condensation se présente au départ sous la forme de **gouttes bien rondes (avec un angle de contact élevé)**, disposées aléatoirement sur la surface. Il en résulte une distorsion du champ électrique, et des **micro-décharges peuvent alors s'amorcer entre les gouttes**, provoquant la décomposition de l'air et la formation d'ozone et d'oxydes nitriques. Il en résulte une oxydation progressive de la surface par l'action conjuguée des facteurs de dégradation électriques (micro-décharges) et chimiques (ozone essentiellement) résultant en la **diminution progressive de l'hydrophobicité** [KÖNIG-91]. On retombe donc petit à petit dans le cas du vieillissement des isolateurs d'extérieur, comme le résume le schéma de principe proposé par QUINT et KÖNIG (figure 2).

### **I-2-2 Effet d'un défaut en surface**

Cette seconde approche consiste à supposer la présence en surface d'un défaut pouvant être d'origine extérieure (poussière, éclat métallique...) ou bien présent initialement (cas d'un défaut de mise en oeuvre...).

En effet, dans un environnement naturel - même en intérieur -, des dépôts d'origine diverses (poussières, suies, ...) peuvent s'accumuler de façon non homogène sur la surface d'un

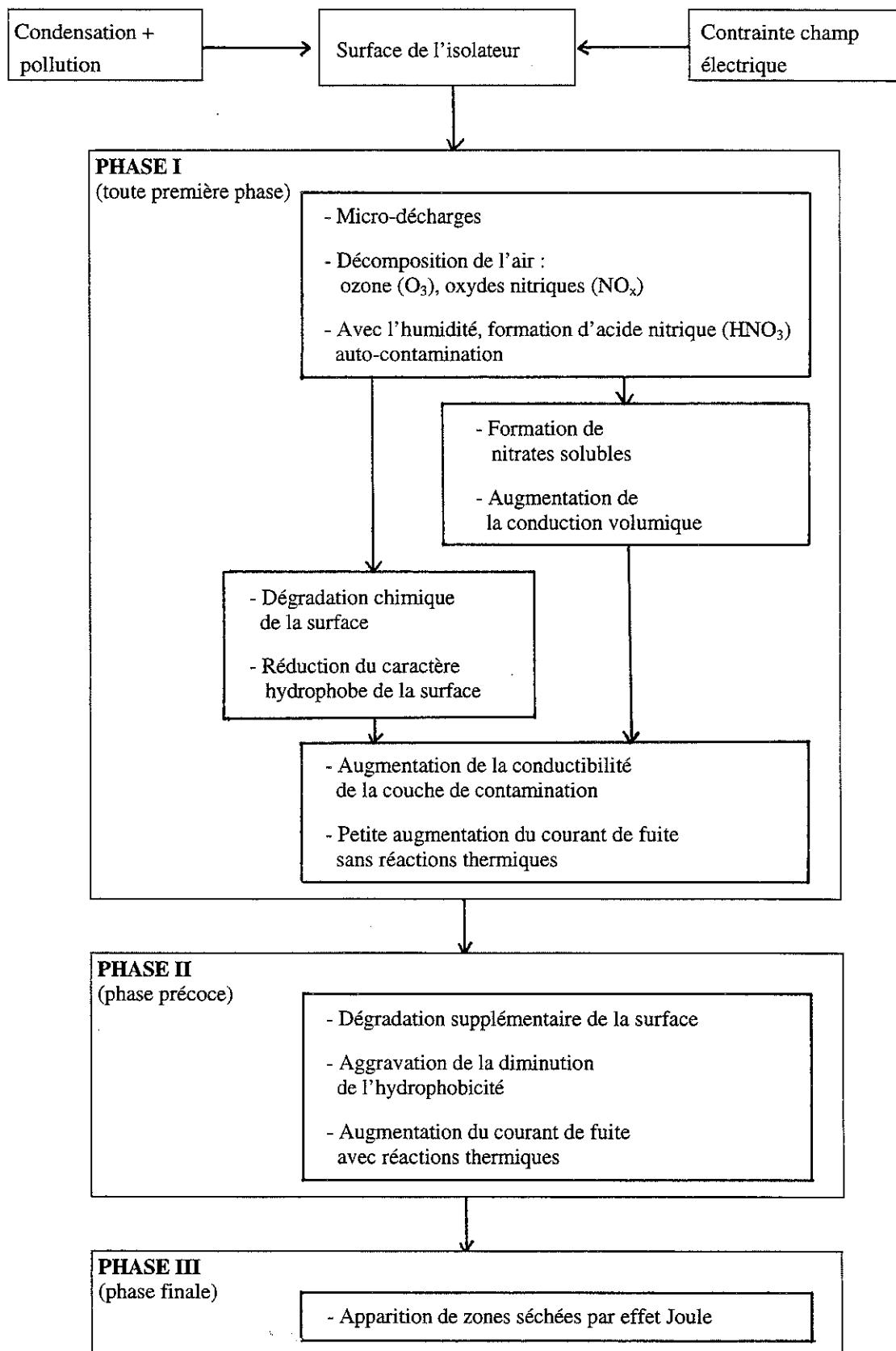


Figure 2 Etapes principales du vieillissement d'isolateurs d'intérieur selon KÖNIG

isolateur, provoquant une modification de la répartition de potentiel le long de la ligne de fuite [HURAUX-85]. Cette hétérogénéité du champ électrique sur les différentes parties de l'isolateur peut encore être accentuée par l'humidification de la couche en conditions de condensation par exemple. Dans ce cas, la tension de rupture de l'air entre deux points voisins sur la surface de l'isolateur peut être atteinte et une décharge peut s'amorcer.

Par ailleurs, des défauts de surface (bulle d'air, défaut d'interface, ...) peuvent conduire au même résultat en provoquant l'apparition de petites décharges, l'accumulation de charges sur la surface, et donc de nouveaux points de renforcement du champ électrique. Avec le temps, le champ peut devenir suffisamment important en ces points pour provoquer l'amorçage de décharges partielles pouvant conduire au claquage par contournement de l'isolateur.

Les travaux concernant cette deuxième approche sont à rechercher dans les travaux portant soit sur des essais expérimentaux réalisés sur des « défauts modèles » ou sur l'analyse des Décharges Partielles initiées dans des conditions bien précises [ABULZAHAB-79], [PLUEKSAWAN-82], soit sur des modèles théoriques permettant la simulation numérique de l'influence de tels défauts sur les conditions électriques d'initiation du contournement. Pour davantage de détails sur ces travaux et les développements récents, on pourra se référer à la thèse de Plueksawan [PLUEKSAWAN-82] et à l'exposé de synthèse de Huraux [HURAUX-85] qui rappellent les différents modèles proposés dans la littérature, les schémas électriques équivalents ainsi que les paramètres de décharge ou de contournement qu'ils permettent de calculer.

### **I-2-3 Conclusion**

La difficulté de l'étude du vieillissement des isolateurs d'intérieur provient de la durée importante de la phase « silencieuse » ou toute première phase du vieillissement, dans laquelle il ne se passe apparemment rien. Les deux théories développées dans la littérature sur ce sujet respectivement par KÖNIG et par HURAUX prennent en compte pour la première une évolution lente et continue de la surface conduisant progressivement à un processus de dégradation d'isolateurs d'extérieur, alors que la seconde fait au contraire l'hypothèse de l'intervention d'un défaut en surface dont la présence va provoquer l'amorce de décharges. L'une comme l'autre interviennent donc dans des cas de figure très différents, ce qui nous conduit une fois de plus à attirer l'attention sur l'influence prépondérante que peuvent avoir les facteurs d'environnement sur le mode de dégradation des isolations. En pratique, dans le cadre de tests de matériaux, il est important de prendre en compte les deux possibilités de vieillissement pouvant être mis en jeu.

## II- VIEILLISSEMENT PHOTOCHEMIQUE DES POLYMERES

Il est couramment admis que le vieillissement photochimique est la composante majeure du vieillissement climatique (« weathering ») des polymères, sauf dans certains cas où le vieillissement hydrolytique prédomine (comme dans le cas de certains polyesters).

Le vieillissement photochimique des polymères est le résultat de l'exposition du polymère à un rayonnement solaire ou artificiel. Néanmoins, s'il est initié par l'interaction directe de photons avec la matière, le vieillissement photochimique est un processus complexe faisant intervenir de nombreux autres facteurs d'influence dont les plus importants sont la température et la concentration en oxygène. En effet, si la création de radicaux libres par des actes primaires est nécessairement photochimique, la propagation de la dégradation et notamment sa cinétique sont la plupart du temps dominés par ces deux facteurs.

C'est pourquoi dans cette partie sur la photodégradation des polymères nous rappellerons dans un premier paragraphe les **principes de photochimie** concernant l'absorption de la lumière par les polymères, et les conditions à remplir pour que cette absorption conduise à une réaction photochimique. Dans le second paragraphe, nous présenterons les **mécanismes** principalement impliqués dans les processus de photodégradation.

### II-1 Principes de la photochimie

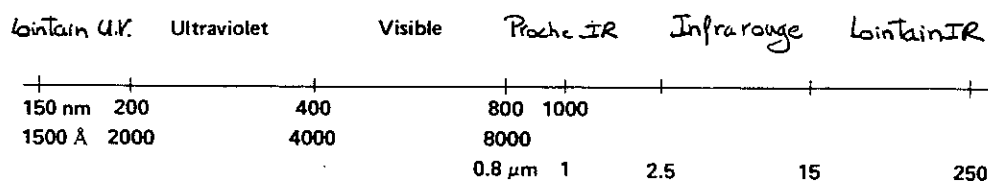
Un aspect essentiel des réactions photochimiques par rapport aux autres réactions chimiques est que ces réactions font intervenir des molécules à l'état excité par une absorption préalable de la lumière.

Par conséquent, la première condition pour qu'une réaction photochimique puisse s'initier est que le polymère comporte des molécules - soit dans sa structure propre, soit dans des impuretés - capables d'absorber la lumière. De telles molécules sont appelées « chromophores ». Mais cette première condition - l'absorption - n'est pas suffisante : en effet, un deuxième point essentiel est que la réaction chimique n'est pas la seule alternative à la désexcitation de la molécule excitée. De nombreux processus physiques de désexcitation sont possibles tels que la fluorescence, la phosphorescence, les transitions non radiatives, etc.

L'objet de ce paragraphe n'est pas de recenser les différents types d'états excités ni tous les processus de désexcitation possibles, qu'ils soient physiques ou chimiques. Il suffit pour cela de se référer à des ouvrages spécialisés [BAMFORD-75], [RANBY-75], [JELLINEK-78], [MARCH-85]. Nous nous proposons plutôt de rappeler les conditions nécessaires à remplir pour qu'il y ait absorption de la lumière d'une part, et que cette absorption conduise à un acte photochimique primaire d'autre part.

## II-1-1 Conditions d'absorption de la lumière

L'énergie nécessaire pour les transitions électroniques correspond à celle de la lumière dans les régions visible, UV, et lointain UV du spectre :



La condition pour qu'une molécule diatomique, ayant un diagramme d'énergie du type de celui présenté figure 3, absorbe la lumière est que l'énergie fournie  $E=h\nu$  soit au moins égale à la quantité d'énergie  $\Delta E$  nécessaire pour assurer la transition de l'état fondamental  $E_0$  au premier état excité  $E_1$ .

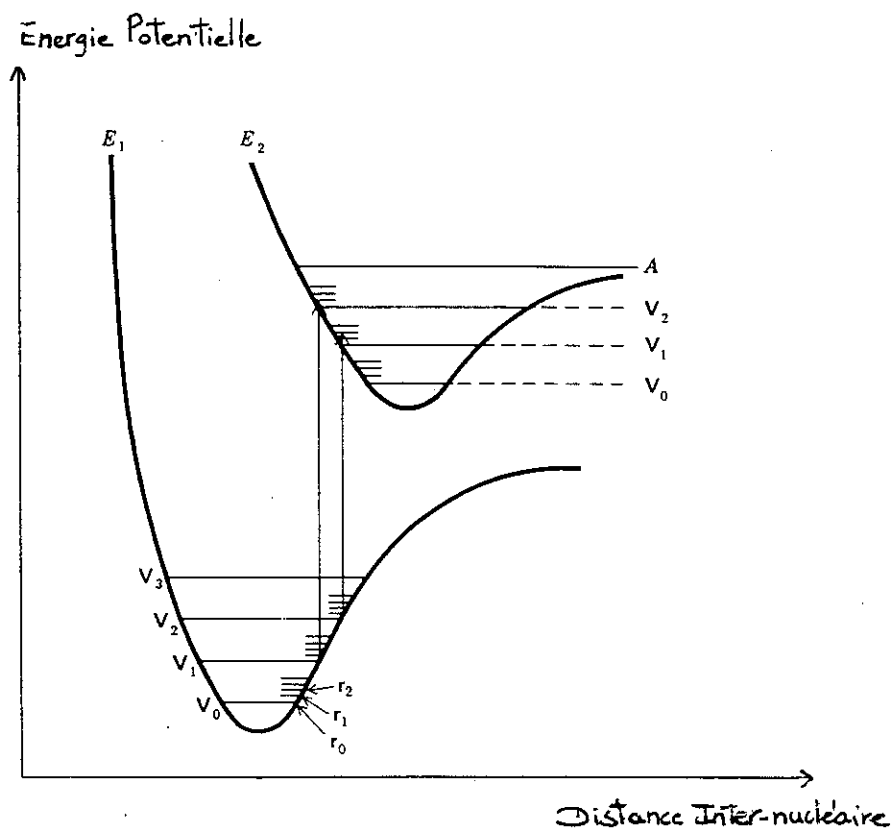


Figure 3 Diagramme d'énergie d'une molécule diatomique

Bien entendu, malgré la quantification des niveaux d'énergie, une molécule donnée peut en fait absorber des rayonnements de différentes longueur d'onde du fait de l'existence de nombreux états vibrationnels et rotationnels qui élargissent le domaine d'absorption de la molécule. C'est pourquoi l'effet d'une source d'irradiation ayant un spectre de raies peut être équivalent à celui d'une source ayant un spectre continu.



## II-1-2 Conditions pour que l'absorption soit suivie d'une réaction chimique

Une molécule portée à un état d'excitation donné, par absorption de la lumière, a beaucoup de possibilités de se désexciter, soit par des processus physiques (fluorescence, phosphorescence, conversion interne,...), soit par des processus chimiques (réarrangements intramoléculaires, coupures de liaison, photo-isomérisation,...) [MARCH-85].

Parmi tous ces processus, les plus importants du point de vue du vieillissement sont ceux qui sont susceptibles de conduire à des coupures de liaison avec formation de radicaux libres car ce sont eux qui peuvent initier une dégradation rapide des propriétés du matériau. Il s'agit du « clivage photolytique » dans le cas des processus chimiques, et du processus de « photosensibilisation » dans le cas des processus physiques. Nous allons donc rappeler les conditions à remplir pour que l'absorption de lumière soit suivie de l'un ou l'autre de ces deux processus photochimiques majeurs.

### . Clivage photolytique

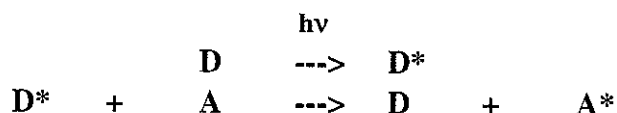
Un clivage photolytique peut casser la molécule en deux molécules plus petites ou en deux radicaux libres. En reprenant le cas de la molécule diatomique ayant un diagramme d'énergie présenté figure 3, nous constatons qu'il y a trois situations dans lesquelles la molécule excitée peut se rompre [MARCH-85] :

1. L'énergie absorbée peut porter la molécule à un niveau suffisamment élevé pour qu'elle reste dans la partie droite de la courbe E2 (ligne A figure 3). Dans un tel cas, la molécule excitée se rompt à la première vibration.
2. Même lorsque l'énergie absorbée conduit à un état vibrationnel plus faible que dans le cas précédent, il est encore possible que la molécule se casse: le principe de « Franck Condon » établit le fait que le processus d'excitation d'un électron est beaucoup plus rapide qu'une simple vibration de la molécule. Ainsi, lorsqu'un électron est soudainement excité par absorption, même à un faible niveau vibrationnel, la distance entre les atomes est essentiellement inchangée et la liaison se trouve en condition compressée; l'énergie libérée par la relaxation de cette situation peut dans certains cas être suffisante pour provoquer la coupure.
3. Dans certains cas, l'état excité est entièrement dissociatif, c'est à dire qu'il n'existe pas de distance pour laquelle les forces d'attraction l'emportent sur les forces de répulsion et la liaison doit donc se rompre.

Dans tous les cas, nous constatons que la possibilité que la molécule se coupe par un processus photolytique est liée non seulement à **l'énergie nécessaire pour l'exciter** (qui est différente de l'énergie de dissociation), mais également, et c'est fondamental, à la **forme du niveau d'énergie du premier état excité**. En effet, plus la branche dissociative (à droite de la courbe) est plate, plus la molécule a de chances de se casser si elle est préalablement excitée. Par ailleurs, il est important de remarquer que le classement des groupes « chromophores » est totalement indépendant du classement des groupes chimiques par leur énergie de dissociation, puisque **les conditions nécessaires à l'absorption sont radicalement différentes de celles nécessaires pour qu'il y ait clivage**.

## . Photosensibilisation (ou transfert de l'énergie absorbée)

Dans certains cas, l'énergie de l'état excité « primaire » peut être transférée de l'espèce absorbante à une autre espèce éventuellement non absorbante. C'est ce processus qui est appelé « photosensibilisation »: la molécule excitée (que l'on peut repérer D comme « donneur ») retourne à l'état fondamental  $S_0$  alors que l'autre molécule (A comme « accepteur ») est promue à son premier état excité l'état  $S_1$ . Le processus peut s'écrire sous la forme :



La molécule accepteur  $A^*$  étant à son tour excitée peut se désexciter suivant différents processus, parmi lesquels un éventuel clivage photolytique.

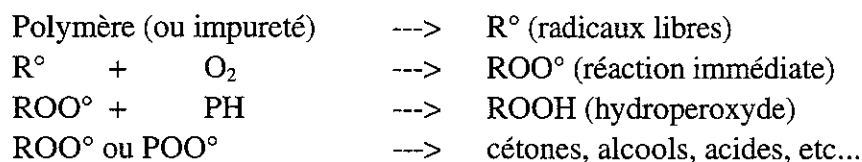
## II-2 La photodégradation

Les mécanismes de photodégradation des polymères résultant de leur exposition à la lumière peuvent être de deux types : il peut s'agir de « **photodégradation intrinsèque** » si le **polymère contient lui-même des chromophores** dans son motif régulier; la dégradation radicalaire oxydative qui s'ensuit ayant pour origine un acte primaire au niveau d'un motif propre du polymère; il peut s'agir de « **photodégradation induite** » si **l'absorption de la lumière se fait au niveau d'impuretés** chromophores (défauts de structure, hydroperoxydes résultant d'une dégradation thermique au cours de la mise en oeuvre, ...) responsables de l'initiation d'une dégradation de type radicalaire oxydative. C'est cette deuxième forme de dégradation qui est responsable de la photodégradation de la majorité des polymères n'absorbant pas dans le spectre solaire, comme le polyéthylène ou encore le polypropylène. Dans certains cas comme le poly-oxyphénylène [RIVATON-93]<sub>1</sub> ou le poly-butylène terephthalate [RIVATON-93]<sub>2</sub>, les deux voies réactionnelles peuvent coexister.

Dans les deux cas, les mécanismes chimiques impliqués dans la propagation de la dégradation sont les mécanismes classiques d'oxydation que nous allons rappeler ci-après. Nous soulignerons ensuite quelques aspects caractéristiques de la photo-oxydation.

## II-2-1 Mécanisme général

Les deux processus - intrinsèque ou induit - conduisent généralement à la formation de radicaux libres qui - en présence d'air - sont susceptibles de subir l'action de l'oxygène selon le schéma d'oxydation radicalaire standard suivant :



En outre, un certain nombre de réactions photochimiques particulières telles que les processus de NORRISH I et NORRISH II dans le cas des cétones ou encore le réarrangement de Photo-Fries dans le cas du polycarbonate sont très souvent cités dans la littérature [RANBY-75], [BAMFORD-75], [JELLINEK-78]. Cependant, il semble que ces processus particuliers ne soient pas majoritaires dans le cas de radiations de type solaire, c'est à dire à des longueurs d'onde > 300 nm [ANDRALDY-92].

## II-2-2 Quelques caractéristiques de la photodégradation

De l'ensemble des réactions issues de la photo-oxydation des polymères, il ressort plusieurs constatations importantes [VERDU-84] qu'il nous a paru utile de rappeler ici.

. Du **CO** et du **CO<sub>2</sub>** peuvent être dégagés en quantité importante pendant la photo-oxydation, ainsi que **H<sub>2</sub>O** provenant du radical OH°. Il faut donc garder à l'esprit le fait que pour obtenir le véritable taux d'avancement de la réaction, il faudrait faire le bilan à la fois des **espèces oxydées formées dans le polymère et des produits volatils** issus de l'oxydation.

. La photo-oxydation conduit à un **mélange très complexe de produits d'oxydation** : cétones, acides, esters, anhydrides, ...dont les bandes d'absorption sont très voisines dans le spectre IR. L'absorbance de la bande des carbonyles C=O - souvent prise à son maximum - est donc un indice de vieillissement ne permettant qu'une appréciation globale de l'avancement de la réaction.

. La photo-oxydation est fortement influencée par l'« **arrachabilité** » des **hydrogènes** : ce paramètre structural est même l'un des plus importants facteurs contrôlant la sensibilité à l'oxydation photochimique des polymères, ce qui explique que l'on retrouve souvent les mêmes classements de stabilité qu'en thermo-oxydation, bien que les mécanismes d'amorçage soient différents.

. La **pénétration de la dégradation dans l'épaisseur** du polymère irradié dépend de plusieurs facteurs principaux: son absorbance dans le domaine spectral considéré, l'éventualité de la formation de photoproduits absorbants en surface, et un dernier paramètre mais non des moindres, sa **perméabilité à l'oxygène**.

## II-3 Conclusion

Les points marquants qui ressortent des aspects physiques et chimiques caractéristiques de la photodégradation des polymères sont les suivants :

- . **la photodégradation ne peut avoir lieu que si la lumière est absorbée** par un chromophore (propre du polymère ou issu d'une impureté), **et que le motif chromophore soit capable de se désactiver par des actes chimiques** directs ou indirects (faisant suite à un transfert d'énergie à une autre molécule)
- . la propagation de la dégradation en présence d'oxygène fait intervenir le schéma standard d'oxydation radicalaire, ce qui implique que **les polymères les plus photo-oxydables sont souvent aussi les plus thermo-oxydables**
- . l'avancement de la réaction est non seulement lié à la formation de produits oxydés mais également au dégagement de CO, de CO<sub>2</sub> et d'H<sub>2</sub>O dont il faut tenir compte
- . **la dégradation est très souvent confinée en surface**, à cause de la diffusion très lente de l'oxygène dans le volume, et de l'absorption de la lumière en surface.



# **B- PARTIE EXPERIMENTALE**

## **B-1 MATERIAUX ETUDIES**

### **I- CONSTITUANTS DE BASE**

- I-1 Présentation des matériaux
- I-2 Analyse et caractérisation des constituants de base

### **II- REACTION DE RETICULATION: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

- II-1 Système époxy-anhydride non flexibilisé
- II-2 Système époxy-anhydride flexibilisé

### **III- SYSTEMES RETICULES**

- III-1 Modélisation structurale
- III-2 Caractérisation expérimentale et validation des modèles

### **IV- CONCLUSION**

## **B-2 METHODES EXPERIMENTALES**

### **I- DISPOSITIFS DE VIEILLISSEMENT**

- I-1 Enceinte de vieillissement en laboratoire
- I-2 Installations en "conditions de service"

### **II- CARACTERISATION DU VIEILLISSEMENT**

- II-1 Choix des techniques de caractérisation
- II-2 Caractérisation de la conduction de surface
- II-3 Caractérisation de l'oxydation de surface



## **B-1        MATERIAUX ETUDIÉS**

Les systèmes époxy-anhydride à base de Diglycidyl Ether de Bisphénol A (DGEBA) sont utilisés depuis de nombreuses années dans le domaine de l'électrotechnique pour la fabrication d'isolateurs. Depuis quelques années, un nouveau mélange - résine DGEBA à chaînes courtes ( $M_n=415$ ) /durcisseur anhydride /flexibilisateur acide carboxylique (système II) - remplace le mélange classiquement utilisé jusqu'alors - résine DGEBA à chaînes longues ( $M_n=872$ ) /anhydride (système II) -. Les propriétés mécaniques et électriques initiales des deux systèmes sont tout à fait comparables. Par contre, leurs comportements en vieillissement sont sensiblement différents.

Dans ce contexte, cette partie a pour objectif de déterminer les différences de structure chimique qui pourraient expliquer les écarts de comportement observés entre les deux systèmes.

Pour cela, nous avons tout d'abord réalisé la caractérisation de chacun des constituants du mélange (résine, durcisseur, flexibilisateur). Nous avons ensuite recherché parmi les nombreux cas de figure présentés dans la littérature le mécanisme de réticulation propre à chacun de nos systèmes. A partir de ces éléments, nous avons pu proposer une modélisation structurale des deux systèmes thermodurcis, en s'inspirant de modèles de la littérature. Enfin, nous avons confronté ces modèles aux résultats d'une analyse structurale comparée par IRTF des deux systèmes réticulés.

Un troisième système -fortement différent car cycloaliphatique à application en extérieur (système III)- a également été étudié en vieillissement pour comparaison. Il sera présenté succinctement dans ce chapitre.



## I- CONSTITUANTS DE BASE

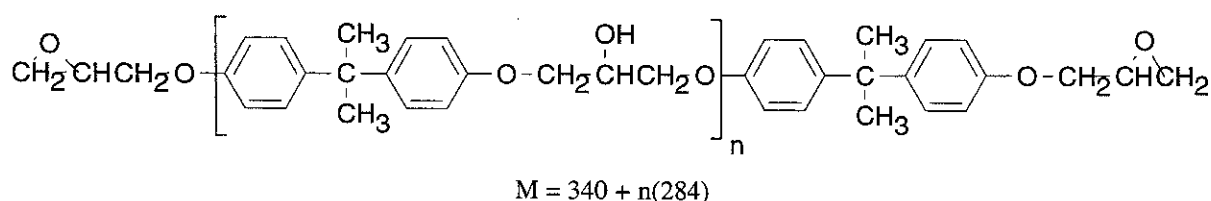
Les formulations époxy-anhydride utilisées pour la fabrication d'isolateurs sont généralement composées d'une résine époxy de type DGEBA ou cycloaliphatique, d'un durcisseur anhydride, d'un catalyseur amine tertiaire et, éventuellement d'un flexibilisateur diester-diacide carboxylique. Comme chacun de ces constituants est souvent lui-même un mélange de plusieurs produits, nous avons utilisé d'une part la spectrophotométrie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) afin de caractériser les structures chimiques, et d'autre part la Chromatographie par Perméation sur Gel (GPC) pour déterminer les masses moléculaires de chacun des composés en présence.

### I-1 Présentation des matériaux

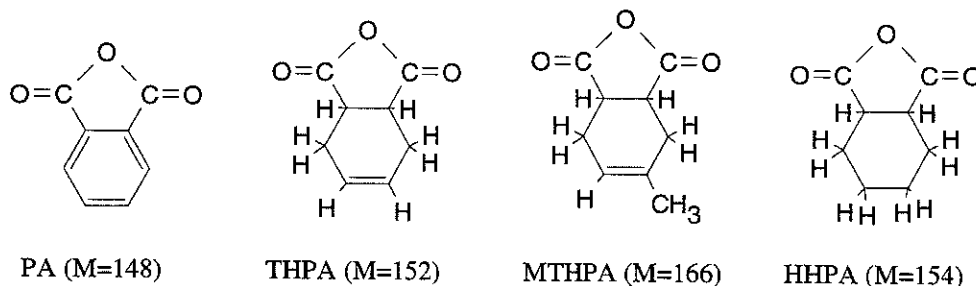
Trois systèmes ont été choisis pour conduire l'étude : deux systèmes bisphénoliques utilisés pour des applications en intérieur (systèmes I et II), et un système cycloaliphatique (système III) utilisé dans les applications extérieures. Nous présentons ici les trois systèmes étudiés. Afin d'éviter toute confusion due à l'ambiguïté du terme "résine époxy" qui ne précise pas son état réticulé ou non, nous entendrons dans tout ce qui suit par le terme "résine" le composé résine époxy non réticulé, et par le terme "système époxy-anhydride" le réticulat résine époxy-durcisseur anhydride.

#### a. Système I (résine Ciba Geigy B46- durcisseur Ciba Geigy HY918)

La résine Ciba Geigy B46 est un mélange d'oligomères à chaînes longues ( $M_n=872$ ) du Diglycidyl Ether de Bisphénol A (DGEBA) :

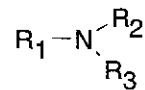


Le durcisseur Ciba Geigy HY918 est un anhydride de la famille des anhydrides phtaliques :



Ce durcisseur a été utilisé en proportion stoechiométrique (deux moles d'anhydride pour une mole de di-époxyde) selon les recommandations du fournisseur.

Le catalyseur Ciba Geigy DY062 est une amine tertiaire:

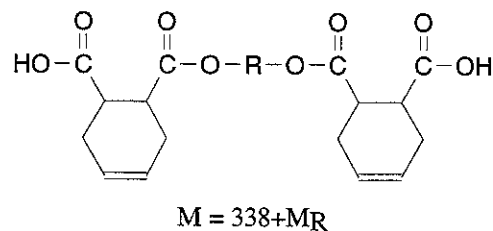


Ce catalyseur a été ajouté dans des proportions (0.2% du poids de la résine B46) déterminées expérimentalement de façon à obtenir la même réactivité que dans le cas du système II (c'est à dire un temps de gel de 20 minutes à 130°C), laquelle est imposée à l'avance; en effet, dans le cas du système II, le catalyseur est pré-mélangé avec le durcisseur par le fournisseur de matière.

**b. Système II** ("résine liquide" Ciba Geigy CY225 - durcisseur Ciba Geigy HY925)

La résine Ciba Geigy CY225 est un mélange d'oligomères à chaînes courtes (M=415) du DGEBA.

Le durcisseur Ciba Geigy HY925 est un mélange d'anhydride de la famille des anhydrides phthaliques et d'un flexibilisateur di-ester di-acide carboxylique du type:



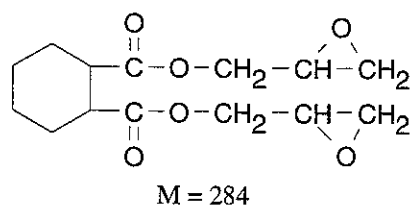
où R est un motif aliphatique de masse  $M_R$

Le catalyseur amine tertiaire est quant à lui intégré à la résine.

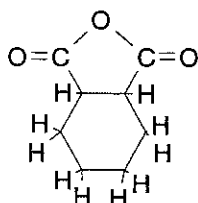
**c. Système III** (résine Ciba Geigy CY184-durcisseur Ciba Geigy HT907)

Ce système se distingue par l'absence totale de structures aromatiques.

La résine Ciba Geigy CY184 est une résine cycloaliphatique :



Le durcisseur Ciba Geigy HT907 serait un anhydride du type Hexahydrophthalique HHPA, totalement saturé:



M = 148

Le catalyseur Ciba Geigy DY071 serait un organométallique.

## **I-2 Analyse et caractérisation des constituants de base**

### **I-2-1 Méthodes de caractérisation**

Les méthodes de caractérisations utilisées sont au nombre de deux : la chromatographie par Perméation sur gel (GPC) et la spectrophotométrie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF).

#### **a. Chromatographie par Perméation sur Gel (GPC)**

Cette technique permet de déterminer les masses moléculaires de différents constituants d'un mélange. En particulier, elle offre la possibilité de caractériser la distribution moléculaire des oligomères de DGEBA des résines, ou encore de connaître les proportions massiques d'un mélange anhydride-flexibilisateur.

L'appareil utilisé est un Beckman HPC 500V équipé de quatre colonnes "microsphérogel" 1000Å, 500Å, 100Å et 50Å. Les analyses ont été réalisées en solution dans du THF (Tetrahydrofurane), avec un débit de 1ml/mn. Deux détecteurs ont été utilisés simultanément, un détecteur UV et un réfractomètre différentiel. Seul ce dernier permet de calculer des répartitions quantitatives à partir du rapport des hauteurs des pics car ces hauteurs ne font pas intervenir de coefficient d'absorption propre à chaque constituant comme c'est le cas pour le détecteur UV. L'étalonnage des masses moléculaires en fonction du volume élué a été réalisé à l'aide du toluène (M=92) et de quelques autres produits de masse moléculaire connue : DGEBA n=0 (M=340) et n=2 (M=908), THPA (M=148) et PA (M=154).

#### **b. Spectrophotométrie IRTF**

Cette technique permet de déterminer la nature et la répartition des fonctions chimiques caractéristiques constitutives du matériau analysé. Elle permet par exemple de mettre en évidence les fonctions chimiques caractéristiques d'un flexibilisateur acide carboxylique dans un durcisseur anhydride modifié. Le principe de la technique est décrit dans la deuxième partie de ce chapitre (voir B-2). Les analyses ont été réalisées en transmission, avec une résolution de 8 cm<sup>-1</sup>.

## I-2-2 Résultats

Les analyses GPC et IRTF concernent exclusivement les constituants des formulations à base de résine DGEBA pour lesquelles elles se justifient. En effet, elles vont nous permettre de déterminer la répartition moléculaire des oligomères de DGEBA de chacune des deux résines ainsi que la répartition moléculaire d'anhydride MTHPA et de flexibilisateur dans le durcisseur HY925.

### a. Analyse GPC

#### .Résines

Les spectres obtenus pour les deux résines sont présentés figure 4. Nous pouvons constater une répartition moléculaire très différente entre les deux résines. Les résultats quantitatifs correspondants, obtenus après étalonnage, sont donnés dans le tableau 1. Les résultats présentés pour les masses des différents composés sont une moyenne réalisée sur deux échantillons et deux détecteurs -spectromètre UV et réfractomètre différentiel- (soit 4 valeurs) par composé analysé. Concernant les répartitions respectives en masse, les valeurs sont celles obtenues sur deux mesures par composé mais avec le réfractomètre différentiel seulement. En effet, si le détecteur UV nécessite de connaître les coefficients d'absorption UV des différents constituants, le réfractomètre -lui- donne des résultats ne nécessitant pratiquement aucune correction puisque tous les composés ont un indice de réfraction voisin. Les écarts observés entre les différentes valeurs sont de l'ordre de 5% pour les masses et de 2% pour les répartitions massiques. Cependant, la plus grosse erreur est faite lors du relevé notamment dans le cas des épaulements: les masses et les proportions déterminées sont alors très approximatives du fait de la difficulté de déterminer la position du maximum et son intensité.

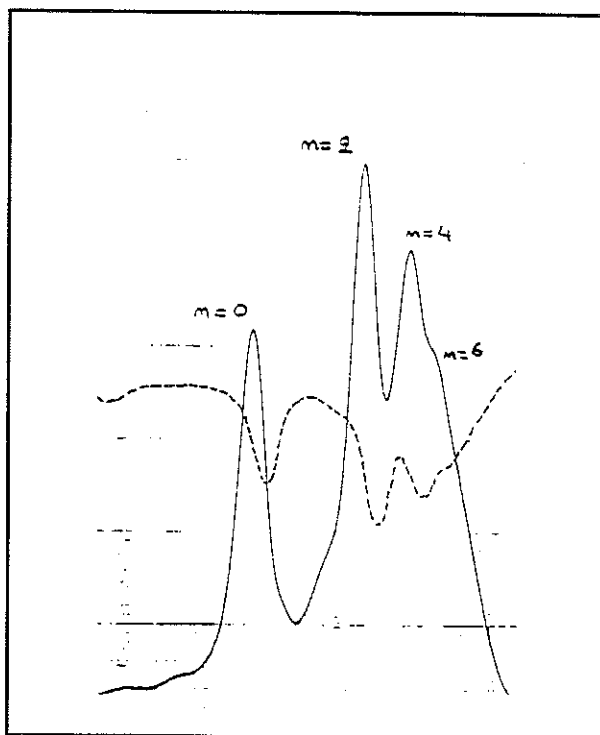


Figure 4a Résine B46

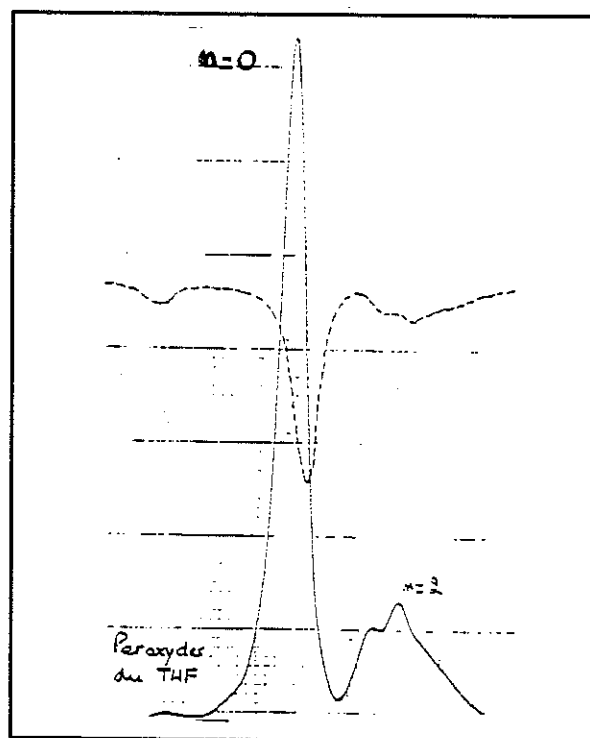


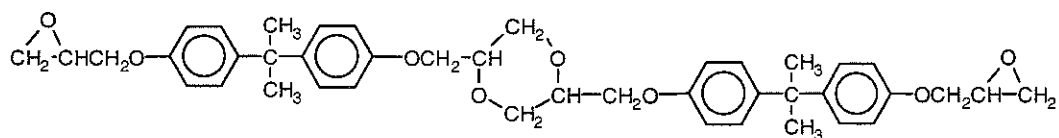
Figure 4b Résine CY225

| Résine  | M (g) mesurée | Attribution du pic | M (g) calculée | % en masse | % en nombre |
|---------|---------------|--------------------|----------------|------------|-------------|
| Etalon. | -             | Toluène            | 92             |            |             |
| B46     | 340           | DGEBA n=0          | 340            | 22%        | 48%         |
|         | 665           | Dimère             | 680            | 6%         | 6%          |
|         | 908           | DGEBA n=2          | 908            | 32%        | 27%         |
|         | 1350          | DGEBA n=4          | 1476           | 27%        | 14%         |
|         | 1888          | DGEBA n=6          | 2044           | 13%        | 5%          |
| CY225   | 340           | DGEBA n=0          | 340            | 75%        | 87%         |
|         | 765           | Dimère             | 680            | 9%         | 5%          |
|         | 908           | DGEBA n=2          | 908            | 16%        | 8%          |

Tableau 1 Analyse GPC des résines B46 et CY225

Nous constatons que la résine B46 comporte une répartition en masse équilibrée de DGEBA n=0 (M=340), DGEBA n=2 (M=908), DGEBA n=4 (M=1476) et DGEBA n=6 (M=2044). Par contre, la résine CY225 est constituée en majeure partie de DGEBA n=0 (M=340) et, dans une moindre proportion, de DGEBA n=2 (M=908).

Ces compositions font intervenir presque exclusivement des oligomères de DGEBA à n pairs, ce qui est caractéristique d'un mode de préparation de DGEBA par avancement. D'autre part, les deux résines contiennent un constituant supplémentaire de masse M comprise entre 665 et 765 pouvant être un homopolymère de DGEBA n=0,



M=680

Ce composé serait présent dans des proportions assez faibles (de l'ordre de 6%).

#### .Durcisseurs

Les spectres obtenus pour les deux durcisseurs sont présentés figure 5. Les résultats quantitatifs correspondants sont présentés tableau 2 ci-dessous:

| Durcisseur | M (g) mesurée | Attribution du pic | M (g) calculée | % en masse |
|------------|---------------|--------------------|----------------|------------|
| HY918      | 166           | MTHPA              | 166            | 99%        |
|            | 375           | Impureté           | -              | 1%         |
| HY925      | 166           | MTHPA              | 166            | 74%        |
|            | 285           | Non identifié      | -              | 7%         |
|            | 416           | Flexibilisateur    | 408            | 19%        |

Tableau 2 Analyses GPC des deux durcisseurs HY918 et HY925

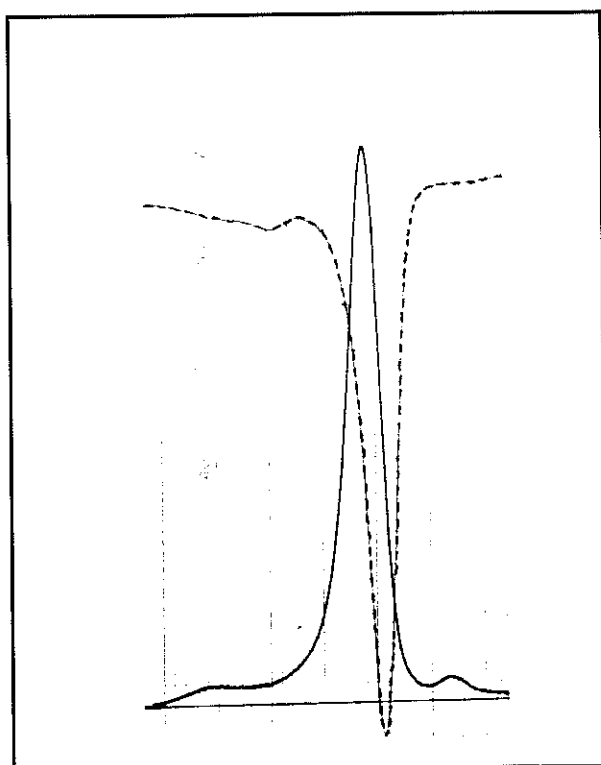


Figure 5a Durcisseur HY918

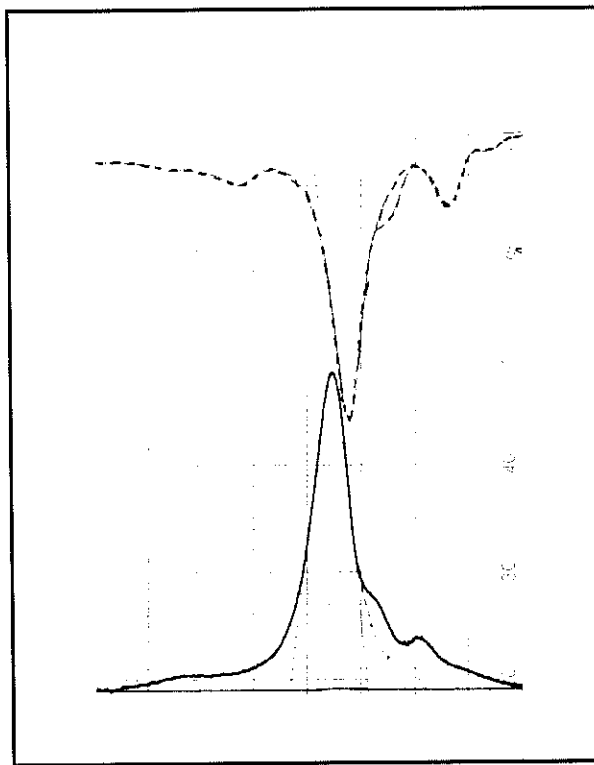
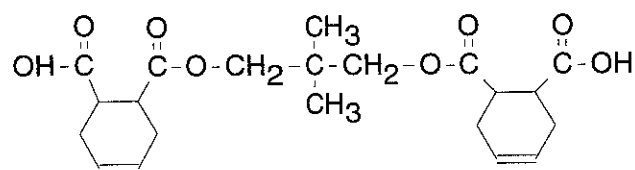
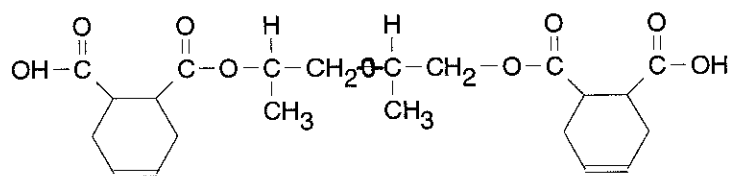


Figure 5b Durcisseur HY925

Nous constatons que le durcisseur HY918 est constitué presque exclusivement d'un composé de masse  $M=166$  pouvant correspondre au MTHPA, alors que HY925 est un mélange de plusieurs constituants pouvant être principalement le MTHPA de masse  $M=166$ , un second composé non identifié de masse  $M=285$ , et un troisième composé de masse  $M=416$  pouvant correspondre à un flexibilisateur diester diester à base de néopentyl glycol ou de propylène glycol:



Diester diester de néopentyl glycol ( $M=408$ )



Diester diester de propylène glycol ( $M=432$ )

- la bande d'absorption à 670cm<sup>-1</sup> caractéristique d'une **double liaison C=C di-substituée** en configuration *cis* ( $\nu_{CH}$ ) [LIN-VIEN-91] est absente du spectre de HY918 alors qu'elle est nettement visible sur le spectre de HY925.

La présence de toutes ces bandes supplémentaires dans le durcisseur HY925 confirme la présence - outre l'anhydride de base dont les bandes sont identiques à celles de l'anhydride HY918 - d'un second composé dont la structure chimique correspond bien à celle d'un di-acide di-ester proposé plus haut.

Quant au composé principal contenu à la fois dans HY918 et HY925 et dont nous avons déterminé la masse par GPC (M~166), il se caractérise par un **doublet caractéristique des anhydrides** constitué de deux bandes d'intensité inégale à 1855 cm<sup>-1</sup>(la moins intense) et 1785 cm<sup>-1</sup> (la plus intense) dans la région des carbonyles ( $\nu_{C=O}$  anhydrides) [LIN-VIEN-91]. En outre, les deux spectres présentent un épaulement à 1772 cm<sup>-1</sup> qui est caractéristique d'un anhydride de type THPA (c'est à dire contenant une insaturation C=C dans le cycle) si l'on reste dans la famille des phtaliques. La présence de cette double liaison di-substituée (dialkyl) est confirmée par la bande d'absorption caractéristique de la vibration CH à 3030 cm<sup>-1</sup> d'une part, et par l'épaulement à 987 cm<sup>-1</sup> d'autre part, qui n'existent pas dans le spectre d'un HHPA totalement saturé. Cependant, l'intensité relativement faible de ces bandes caractéristiques du THPA - notamment par rapport à un THPA pur - et la présence de bandes caractéristiques d'un HHPA nous amène à la conclusion que nous sommes en présence d'un mélange d'anhydrides de type HHPA et THPA plus ou moins méthylés, et ce à des positions différentes dans le cycle.

Le tableau 3 résume les bandes caractéristiques des différentes configurations d'insaturations possibles pour ce type d'anhydrides. La configuration Méthyl-5 THPA (M=166) est éventuellement compatible avec la version *trans*-Dialkyl pour les deux anhydrides. La configuration *cis*-dialkyl est - elle - attribuable au flexibilisateur grâce à la bande à 665 cm<sup>-1</sup> présente dans HY925 et absente du spectre de HY918. La configuration Méthyl-3 THPA est également compatible avec la version trialkyl mais les bandes correspondantes apparaissent avec des intensités très faibles. Quant à la configuration Tetraalkyl qui pourrait également être envisagée (pour du diméthyl THPA M=167), aucune bande caractéristique n'est observable en IR d'après la bibliographie [LIN-VIEN-91]. Cela n'exclut pas - au contraire - que ce composé puisse faire partie du mélange.

| Motif  | Fréquence  | Intensité                 | Attribution  | HY918  | HY925  |
|--|--|---------------------------|--|--|--|
| $  \begin{array}{c}  \text{H} \quad \quad \text{R} \\  \quad \diagdown \quad \diagup \\  \quad \text{C}=\text{C} \\  \quad \diagup \quad \diagdown \\  \text{R} \quad \quad \text{H} \\  \textit{trans}\text{-Dialkyl} \\  \text{(THPA)}  \end{array}  $ | 3010-2995<br>1676-1665<br>1325-1300<br>ca. 1295<br>980-965 | m<br>vw<br>vs<br>mw<br>vs | CH str.<br>C=C str.<br>CH sym. rock<br>CH asym. rock | oui (3037cm <sup>-1</sup> )<br>(non)<br>oui (1334cm <sup>-1</sup> )<br>oui (1288cm <sup>-1</sup> )<br>oui (987cm <sup>-1</sup> ) | oui (3035cm <sup>-1</sup> )<br>oui (1672cm <sup>-1</sup> )<br>oui (1336cm <sup>-1</sup> )<br>oui (1288cm <sup>-1</sup> )<br>oui (987cm <sup>-1</sup> ) |

|  |   |                         |   |   |  |
|--|---|-------------------------|---|---|--|
| $\begin{array}{c} R \quad \quad R \\ \diagdown \quad / \\ C=C \\ / \quad \diagdown \\ H \quad \quad H \\ \text{cis-Dialkyl} \\ \text{(THPA)} \end{array}$          | 3020-2995<br>1662-1631<br>1429-1397<br>1270-1250<br>730-650 | m<br>mw<br>m<br>w<br>ms | CH str.<br>C=C str.<br>cis CH asy. rock<br>cis CH sym. rock<br>cis CH wag | non<br>non<br>(oui)<br>(oui)<br>non             | oui (3035cm-1)<br>oui (1650cm-1)<br>oui (1440cm-1)<br>oui (1244cm-1)<br>oui (665 cm-1) |
| $\begin{array}{c} R \quad \quad R \\ \diagdown \quad / \\ C=C \\ / \quad \diagdown \\ R \quad \quad H \\ \text{Trialkyl} \\ \text{(MTHPA)} \end{array}$            | 3040-3020<br>1680-1664<br>1360-1322<br>840-790              | w<br>w<br>-<br>m        | CH str.<br>C=C str.<br>CH rock<br>CH wag                                  | oui (3037cm-1)<br>(non)<br>-<br>oui (820cm-1) w | oui (3035cm-1)<br>(non)<br>-<br>oui (820cm-1) w  |
| $\begin{array}{c} R \quad \quad R \\ \diagdown \quad / \\ C=C \\ / \quad \diagdown \\ R \quad \quad R \\ \text{Tetraalkyl} \\ \text{(M}_2\text{THPA)} \end{array}$ | Aucune bande caractéristique                                |                         |   |   |  |

**Tableau 3** *Fréquences caractéristiques des configurations Di- Tri- et Tetra-alkyl des liaisons C=C [LIN-VIEN-91] pouvant être présentes dans les durcisseurs HY918 (Système I) et HY925 (Système II)*

### I-2-3 Conclusions

A partir des résultats obtenus en GPC et en IRTF, nous pouvons conclure sur la composition de nos résines et durcisseurs.

#### a. Système I (B46/HY918)

La résine B46 est constituée principalement d'un mélange d'oligomères de DGEBA avec n pair allant de 0 à 6. La masse moléculaire moyenne qui en résulte est  $M_n=760$  soit un degré de polymérisation moyen  $n=1,5$ . Elle est peut-être un peu sous-estimée à cause de l'imprécision des mesures dans la région des masses élevées (pics larges avec épaulements).

Le durcisseur HY918 est quant à lui constitué d'un mélange de THPA et de HHPA mono ou di-méthylés dont nous n'avons pas pu déterminer exactement les structures. La masse moléculaire moyenne déterminée par GPC pour ce composé est  $M=166$  ce qui n'empêche aucunement de regrouper de nombreuses variantes aux masses très voisines.

#### b. Système II (CY225/HY925)

La résine CY225 est principalement constituée de DGEBA  $n=0$ , mais contient également une petite proportion de DGEBA  $n=2$ . La masse moléculaire moyenne qui résulte de ces analyses est  $M_n=403$  soit un indice de polymérisation moyen  $n=0,2$ .

Le durcisseur HY925 est constitué d'un mélange de trois types de composés dont le majoritaire est identique au HY918 (mélange d'anhydrides de masse moléculaire moyenne 166), le second étant non identifié (mais en faible proportion) et le troisième ayant été identifié comme étant un di-acide di-ester à base de néopentyl glycol ( $M=408$ ) ou de propylène glycol ( $M=438$ ).

Les deux résines contiennent également (en faibles proportions) un composé autre que DGEBA que nous avons identifié comme pouvant être l'homopolymère de DGEBA  $n=0$ .



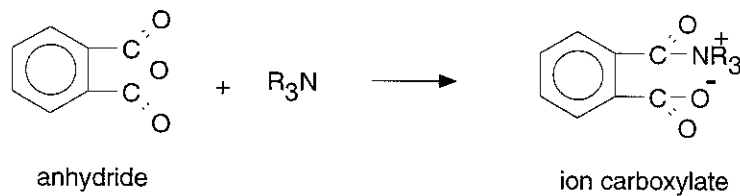


Stevens [STEVENS-81] a montré que dans le cas de la réaction non catalysée, **les groupes OH de chaîne ont un rôle limité**: ils interviennent seulement comme initiateurs en ouvrant les cycles anhydrides pour générer une fonction acide carboxylique et un lien mono-ester, réaction (1); les réactions (2) et (3) en effet régénèrent des groupes (-OH) libres, qui sont potentiellement disponibles pour d'autres réactions.

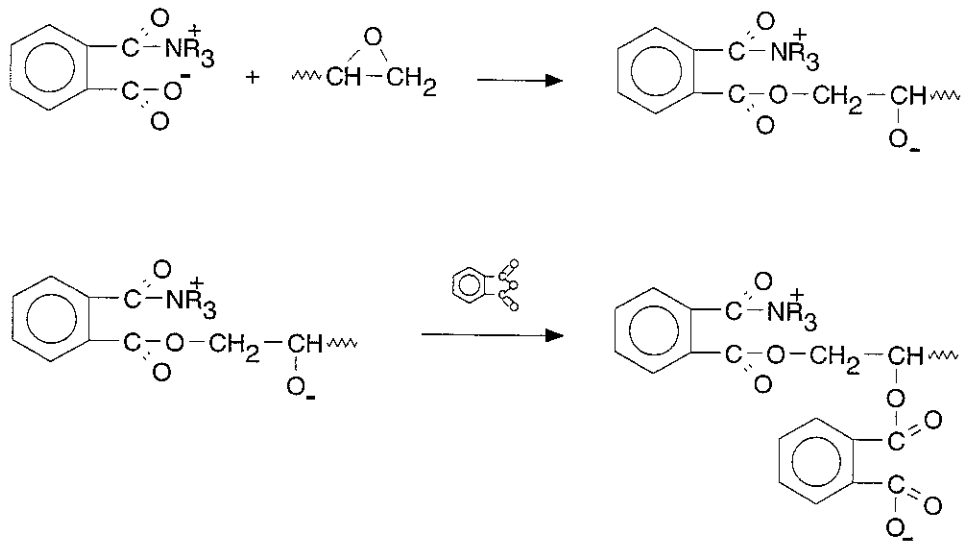
Fischer [FISCHER-60] dès 1960, avait déjà insisté sur le fait que **l'activation de l'anhydride par l'amine tertiaire interdit une homopolymérisation de la résine**. En effet, en présence de l'amine tertiaire comme catalyseur, l'époxy et l'anhydride disparaissent à la même vitesse, ce qui démontre l'absence de réaction compétitive à l'ESTERIFICATION, réaction (2). Dans ce cas, **les OH de chaîne ne jouent plus aucun rôle**, puisque l'initiation est réalisée par l'amine tertiaire, et que la réaction d'éthérification par homopolymérisation de la résine (réaction (3)) ne se fait pas.

Le mécanisme de réticulation dans le cas d'un système époxy/anhydride/amine tertiaire est donc clair et reconnu, il est présenté ci-dessous :

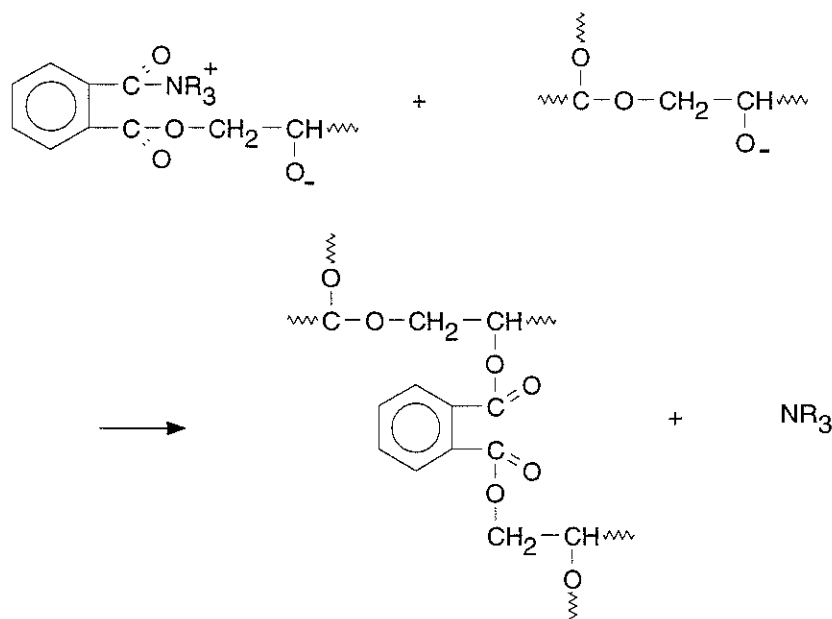
1) **AMORCAGE** : activation de l'anhydride par l'amine tertiaire



2) **PROPAGATION** : estérification époxy - ion carboxylate



### 3) **TERMINAISON**: restitution du catalyseur



## II-1-2 Réseau tridimensionnel de la matrice réticulée

### a) Réseau idéal

Dans le cas du système catalysé, la représentation de la structure chimique du réseau tridimensionnel obtenu est relativement simple puisque le mécanisme de réticulation lui-même est simple. Elle correspond au réseau idéal proposé par Batzer et Lohse [BATZER-73], [BATZER-80] qui s'appuient sur l'hypothèse suivante:

**L'estérification est majoritaire, on néglige toute réaction compétitive, en particulier l'éthérification par homopolymérisation de la résine.** Le réseau tridimensionnel peut alors être représenté schématiquement comme sur la figure 8.

### b) Réseau réel

Dans la réalité, tous les groupements fonctionnels ne réagissent pas totalement du fait de l'encombrement stérique croissant au fur et à mesure de la réticulation. Les morceaux de chaîne pendants qui en résultent sont considérés comme responsables de l'écart observé entre les caractéristiques physiques théoriques (T<sub>g</sub>, module caoutchoutique,...) du réseau idéal et celles, moindres, du réseau réel. Le Huy dans sa thèse [LE HUY-90] propose une représentation schématique complexe susceptible de mieux représenter le réseau réel en faisant intervenir des défauts sous forme de chaînes pendantes au coeur du réseau réticulé. Cette représentation a ensuite été reprise par Tcharkhtchi [THARKHTCHI-93] dans une étude sur la chemiluminescence de ces réseaux. Le schéma correspondant est présenté figure 9.

Cette représentation, quoique plus performante quant aux propriétés physiques théoriques qu'elle permet de prévoir, présente cependant l'inconvénient d'être difficilement utilisable pour comparer les structures chimiques impliquées.

**Nous utiliserons donc par la suite la représentation schématique de Batzer et Lohse (figure 8), plus adaptée à la suite de notre étude.**

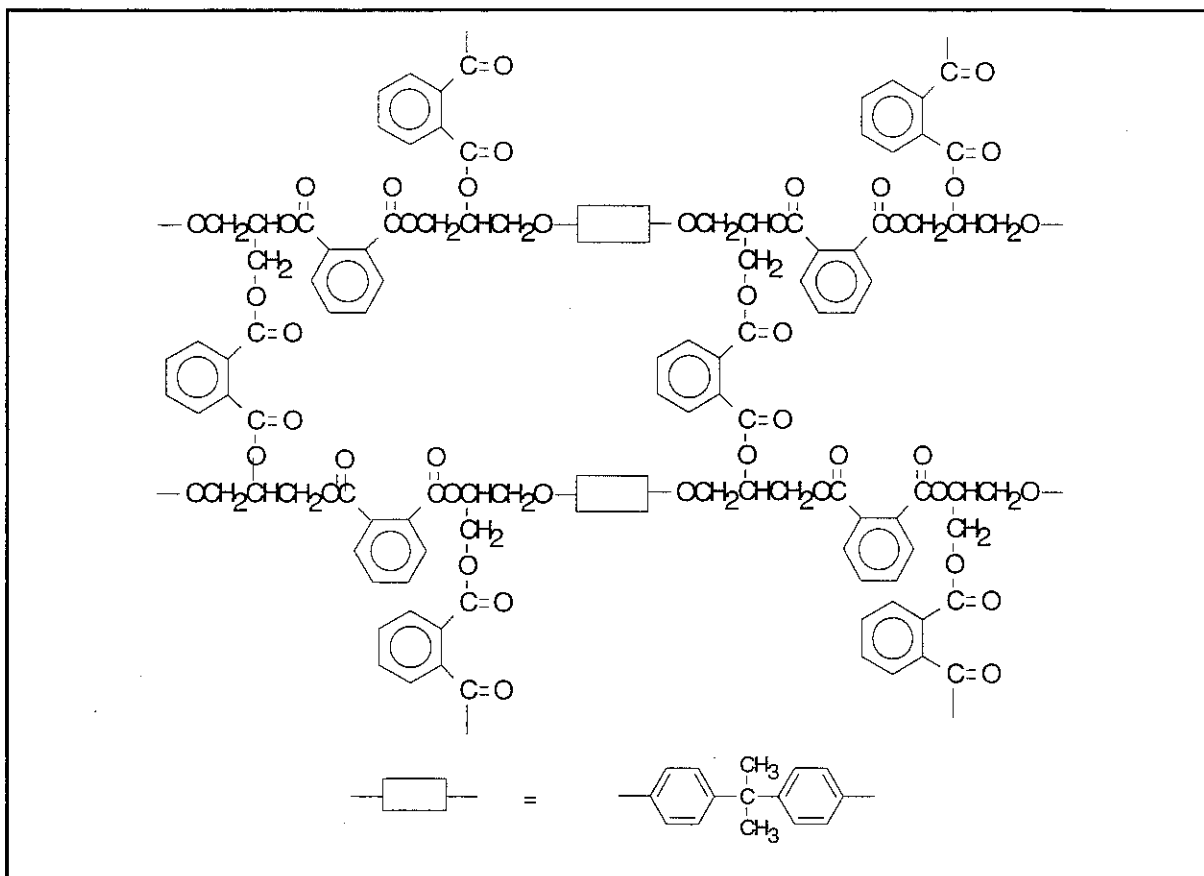


Figure 8 Représentation schématique du réseau idéal [BATZER-73]

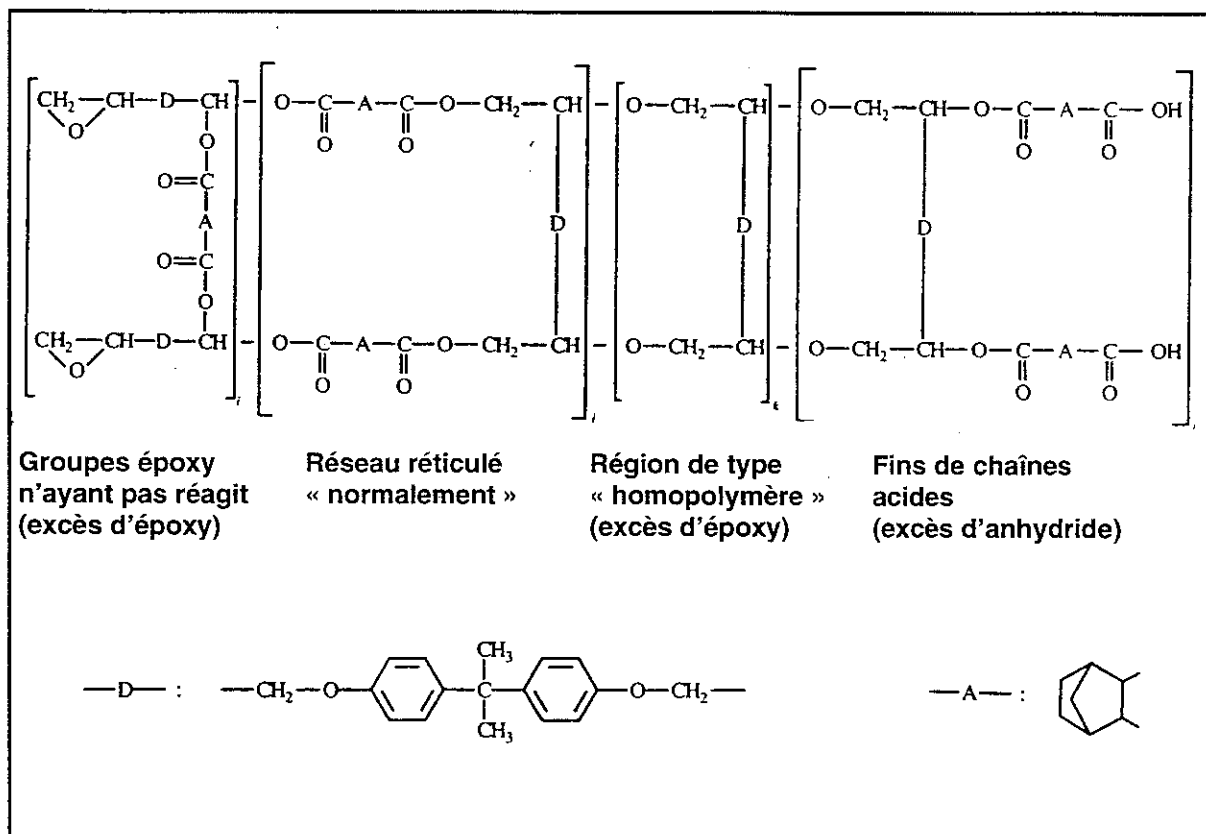


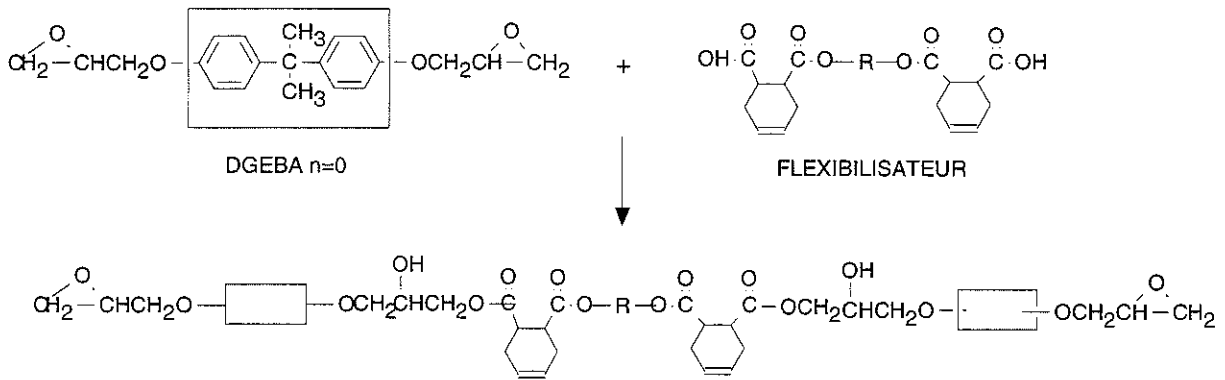
Figure 9 Représentation schématique du réseau réel [THARKHTCHI-93]

## II-2 Système Epoxy-Anhydride flexibilisé par un di-acide

La réaction époxy-anhydride + di-acide catalysée concerne les systèmes faisant intervenir un flexibilisateur de type di-acide carboxylique (cas du système CY225/HY925). Il n'y a pas de bibliographie explicite traitant du mode de réticulation de ce type de systèmes, mais on dispose cependant de certaines indications:

1) **La réaction époxy-acide carboxylique est immédiate et totale.** En effet, l'ion carboxylate est très facilement formé en milieu basique; il est donc immédiatement disponible pour réagir avec l'époxy, ce qui n'est pas le cas de l'anhydride.

2) Certaines publications [CASANOVA-72], [BATZER-76] suggèrent que **la résine réagit dans un premier temps avec le di-acide pour former des molécules di-époxyde allongées :**



Les molécules di-époxyde "allongées" ainsi obtenues, et les molécules de DGEBA restantes seraient ensuite réticulées par l'anhydride comme un système époxy-anhydride classique.

### III-1-2 Calcul des Indices Fonctionnels

A partir des hypothèses formulées au paragraphe précédent, nous pouvons calculer les "Indices Fonctionnels" IF(X) (par généralisation de l'indice époxy à d'autres motifs chimiques X), des systèmes I et II à partir de leurs UCR:

$$\text{IF(X)} = \text{nombre de motifs (X) dans l'UCR} / \text{masse de l'UCR}$$

Les IF sont donc exprimés en nombre de motifs par kg de résine. Dans le cas d'un système comportant plusieurs UCR (cas du système II), le calcul se fait comme suit:

$$\text{IF(X)} = \sum a_i \cdot \text{IF}_i(\text{X}) / M_i$$

où  $a_i$  est le pourcentage massique de l'UCR  $i$  et  $M_i$  sa masse.

Les résultats pour les systèmes I et II ont présentés ci-dessous, en supposant que le motif R est celui correspondant à la formule de flexibilisateur à base de néopentyl glycol :

| Motif chimique X | IF <sub>I</sub> (X) (kg <sup>-1</sup> ) | IF <sub>II</sub> (X)(kg <sup>-1</sup> ) | IF <sub>I</sub> /IF <sub>II</sub> (X) |
|------------------|---|---|---------------------------------------|
| OH               | 1.36                                    | 0.88                                    | 1.54                                  |
| CH3              | 6.37                                    | 5.93                                    | 1.07                                  |
| CH2              | 10.02                                   | 10.32                                   | 0.97                                  |
| C=O ester        | 3.64                                    | 5.28                                    | 0.68                                  |
| C=C arom.        | 13.66                                   | 9.85                                    | 1.43                                  |
| C-O arom.        | 4.55                                    | 3.28                                    | 1.38                                  |
| C-O ester        | 3.64                                    | 5.28                                    | 0.68                                  |
| C-H arom.        | 18.21                                   | 13.54                                   | 1.34                                  |

Tableau 4 Indices fonctionnels calculés à partir des modèles d'UCR

## III-2 Caractérisation structurale et validation des modèles

### III-2-1 Attribution des bandes IR

Lee et Neville [LEE-67] rapportent dès 1967 les attributions des principales bandes infra-rouge pour la résine DGEBA non réticulée.

Lin, Bulkin et Pearce en 1979 [LIN-79] proposent une attribution nettement plus détaillée mais pas vraiment vérifiée expérimentalement.

Stevens [STEVENS-81] en 1981, parvient finalement à une attribution sérieuse du réseau réticulé, fondée sur une importante recherche bibliographique et, surtout, basée sur le suivi intégral par IRTF de la réaction de réticulation.

A partir de ces références, d'ouvrages plus généraux de la littérature [BELLAMY-58], [NAKANISHI-62], [LIN-VIEN-91], et par la comparaison de nos différents systèmes avant et après réticulation, nous avons pu attribuer la majeure partie des bandes IR. Ces attributions sont présentées tableau 5, elles seront systématiquement utilisées dans la suite.

| GROUPE FONCTIONNEL                              | NOMBRE D'ONDE (cm-1) | MODE VIBRATIONNEL                         |
|---|----------------------|---|
| Hydroxyle (-OH)                                 | 3500                 | v(O-H)                                    |
| Arylène (C-H)                                   | 3052                 | v(C-H)                                    |
| Arylène (C-H)                                   | 3033                 | v(C-H)                                    |
| Méthyl (CH <sub>3</sub> )                       | 2966                 | v(C-H) asymétrique                        |
| Méthylène (CH <sub>2</sub> )                    | 2931                 | v(C-H)                                    |
| Méthyl (CH <sub>3</sub> )                       | 2872                 | v(C-H) symétrique                         |
| Ester (OC=O)                                    | 1739                 | v(C=O)                                    |
| Phénylène                                       | 1610                 | Quadrant stretching)                      |
| Phénylène                                       | 1580                 | v(C=C) aromatique                         |
| Phénylène                                       | 1510                 | Quadrant stretching                       |
| Phényl di-substitué ortho                       | 1458                 | Semi circle stretching                    |
| Diméthyl -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>      | 1381                 |   |
| Diméthyl -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>      | 1363                 |   |
| Ether aromatique $\Phi$ -O-C                    | 1240                 | v(C-O-C)                                  |
| Phényl-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -Phényl | 1184                 | v(C-C)                                    |
| Ester (O=C-O)                                   | 1152                 | v(C-O)                                    |
| Ether aliphatique $\Phi$ -O-C                   | 1042                 | v(C-O-C)                                  |
| p-phénylène                                     | 830                  | Out of plane $\delta$ (C-H) arom.         |
| C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                | 807                  | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> skeletal |

Tableau 5 Attribution des bandes IR

### III-2-2 Comparaison par spectroscopie IRTF des systèmes I et II

#### a. Observations qualitatives

En superposant les spectres (figure 11) des deux systèmes réticulés obtenus sur des échantillons de même épaisseur (10 microns), nous pouvons faire immédiatement les observations suivantes :

- **la bande correspondant aux hydroxyles** (liaison O-H à 3500 cm<sup>-1</sup>) du système I a une intensité supérieure à celle du système II
- **les bandes correspondant aux aromatiques** (liaisons C=C aromatiques à 1510 et 1610 cm<sup>-1</sup>, liaison C-H aromatiques du bisphényl à 830 cm<sup>-1</sup>, liaison éther aromatique C-O à 1240 cm<sup>-1</sup> et liaison éther aliphatique à 1038 cm<sup>-1</sup>) du système I ont, relativement aux autres bandes, des intensités nettement supérieures à celles du système II
- **les bandes correspondant aux esters** (liaisons C=O à 1739 cm<sup>-1</sup> et C-O à 1160 cm<sup>-1</sup>) du système I sont, relativement aux autres bandes, nettement inférieures à celles du système II.

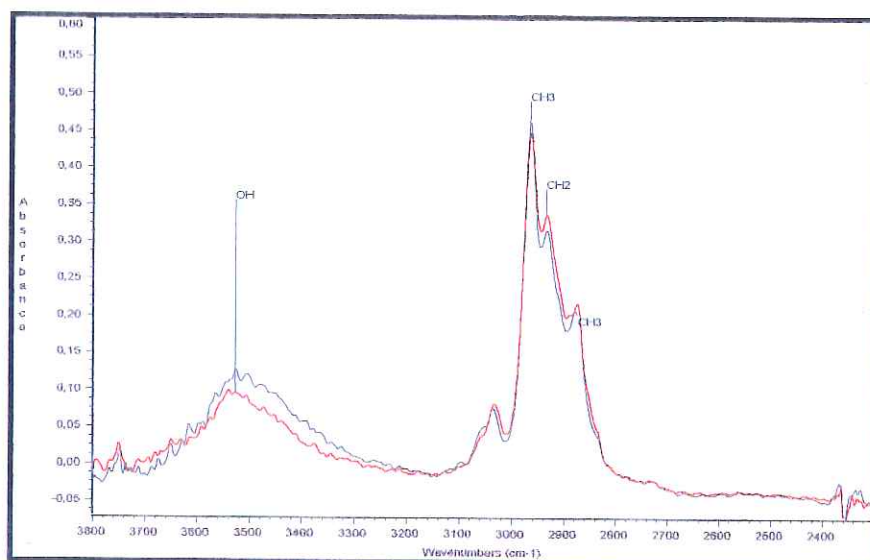


Fig. 11a Région des hydroxyles

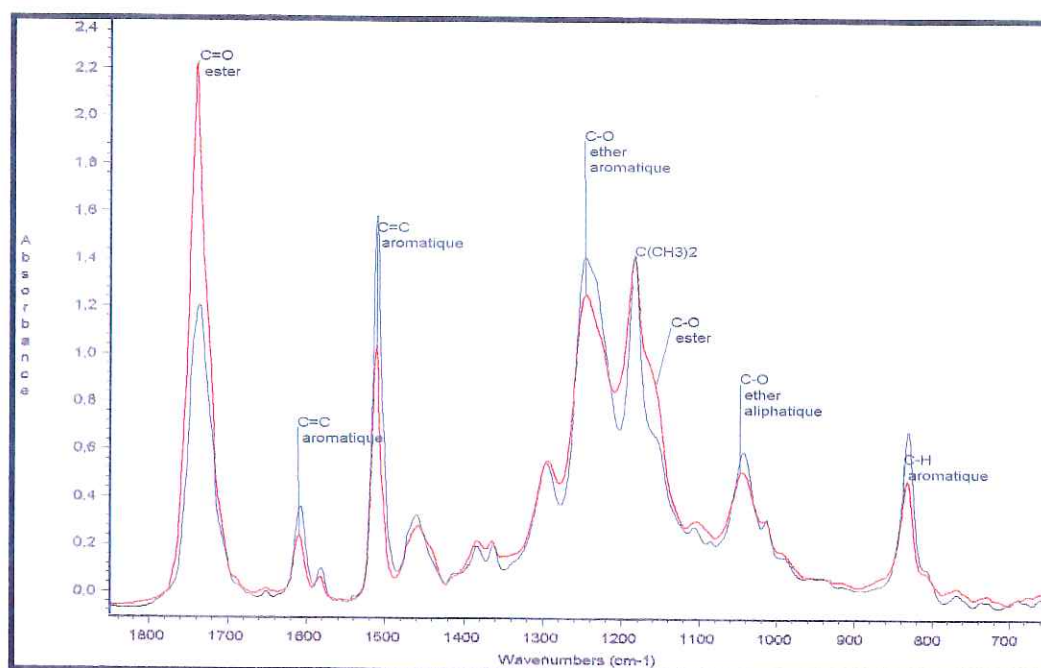


Fig. 11b Région complémentaire

Figure 11 Spectres IRTF des systèmes I (---) et II (- - -) superposés

## b. Analyse quantitative

Les résultats de l'analyse quantitative réalisée à partir des deux systèmes I et II sont présentés dans le tableau 6 (les rapports présentés sont les rapports obtenus à partir des absorbances enregistrées sur des films de même épaisseur). La dernière colonne permet de confronter ces valeurs aux valeurs des Indices Fonctionnels calculées à partir des UCR.



enregistrées sur des films de même épaisseur). La dernière colonne permet de confronter ces valeurs aux valeurs des Indices Fonctionnels calculées à partir des UCR.

| Motif Chimique X | Bande IR X (cm-1) | Rapport $[X]_I / [X]_{II}$<br>(valeurs mesurées) | $IF_I(X) / IF_{II}(X)$<br>(Valeurs calculées) |
|------------------|-------------------|--|---|
| OH               | 3500              | 1.43   | 1.54  |
| CH <sub>3</sub>  | 2965              | 1.04   | 1.07  |
| CH <sub>2</sub>  | 2932              | 0.93   | 0.97  |
| CH <sub>3</sub>  | 2874              | 1.00   | 1.07  |
| C=O ester        | 1739              | 0.50   | 0.68  |
| C=C aromatique   | 1610              | 1.39   | 1.43  |
| C=C aromatique   | 1510              | 1.40   | 1.43  |
| F-O aromatique   | 1245              | 1.36   | 1.38  |
| C-O ester        | 1160 (épaulement) | 0.68   | 0.68  |
| Φ-O-C aro-aliph. | 1038              | 1.48   | 1.38  |
| C-H aromatique   | 830               | 1.31   | 1.34  |

*Tableau 6 Rapports des absorbances pour les systèmes I et II et valeurs calculées*

Nous constatons que pour l'ensemble des liaisons chimiques hydroxyle (OH), méthyl (-CH<sub>3</sub>), méthylène (-CH<sub>2</sub>), ester (O=C-O), éther aromatique (Φ-O-C) et aromatique (C=C et C-H), la correspondance est excellente; la moins bonne correspondance de la bande concernant la liaison C=O de l'ester peut s'expliquer par une erreur absolue plus importante liée à la forte intensité de cette bande d'absorption; l'ordre de grandeur est par contre tout à fait correct.

Finalement, l'adéquation constatée pour l'ensemble des fonctions chimiques principales des deux systèmes nous permet de conclure que les UCR (Unité Constitutive du Réseau) proposées pour les deux systèmes sont bien représentatives des réseaux au point de vue structure chimique puisqu'elles permettent de prédire les principales différences structurales observées en IRTF.

### III-2-3 Conclusion

Les modèles proposés pour la représentation des réseaux des systèmes "solide" (système I) et "liquide" (système II) réticulés s'avèrent particulièrement utiles pour détecter et prévoir les différences de structure chimique entre les deux systèmes. On pourra donc s'en inspirer pour tenter d'expliquer les différences de comportement observées en vieillissement photochimique et électrique.

## IV- CONCLUSION

Les matériaux étudiés sont complexes pour plusieurs raisons distinctes:

- il s'agit de **matières industrielles** dont la formulation exacte est difficile à obtenir, et pouvant contenir des impuretés dont on ne maîtrise pas la structure ni l'impact qu'elles peuvent avoir sur le vieillissement;
- il s'agit de matériaux résultant d'une **réaction de réticulation dont le mécanisme est complexe** et conduit à une structure tridimensionnelle que l'on imagine difficilement être parfaitement homogène.

Cependant, la **représentation modélisée** des deux systèmes I et II que nous proposons fait ressortir des **différences structurales notables que l'on retrouve par analyse IRTF** comparée des deux systèmes. C'est donc avec une certaine confiance que nous pourrions nous appuyer sur ces modèles pour tenter d'expliquer les différences de comportements entre les deux systèmes au cours de leur vieillissement.



## **B-2      METHODES EXPERIMENTALES**

Cette partie concerne tous les aspects expérimentaux - dispositifs et méthodes - développés ou utilisés au cours de l'étude. Nous présentons dans un premier temps les différents dispositifs de vieillissement puis, dans un second temps, les critères de vieillissement choisis et les méthodes de caractérisation correspondantes.

# I- DISPOSITIFS DE VIEILLISSEMENT

## I-1 Enceinte de vieillissement en laboratoire

Ce dispositif a été spécialement conçu pour permettre la mise en oeuvre d'un vieillissement sous contraintes combinées UV, tension électrique et humidité.

Un schéma du dispositif est présenté figure 12.

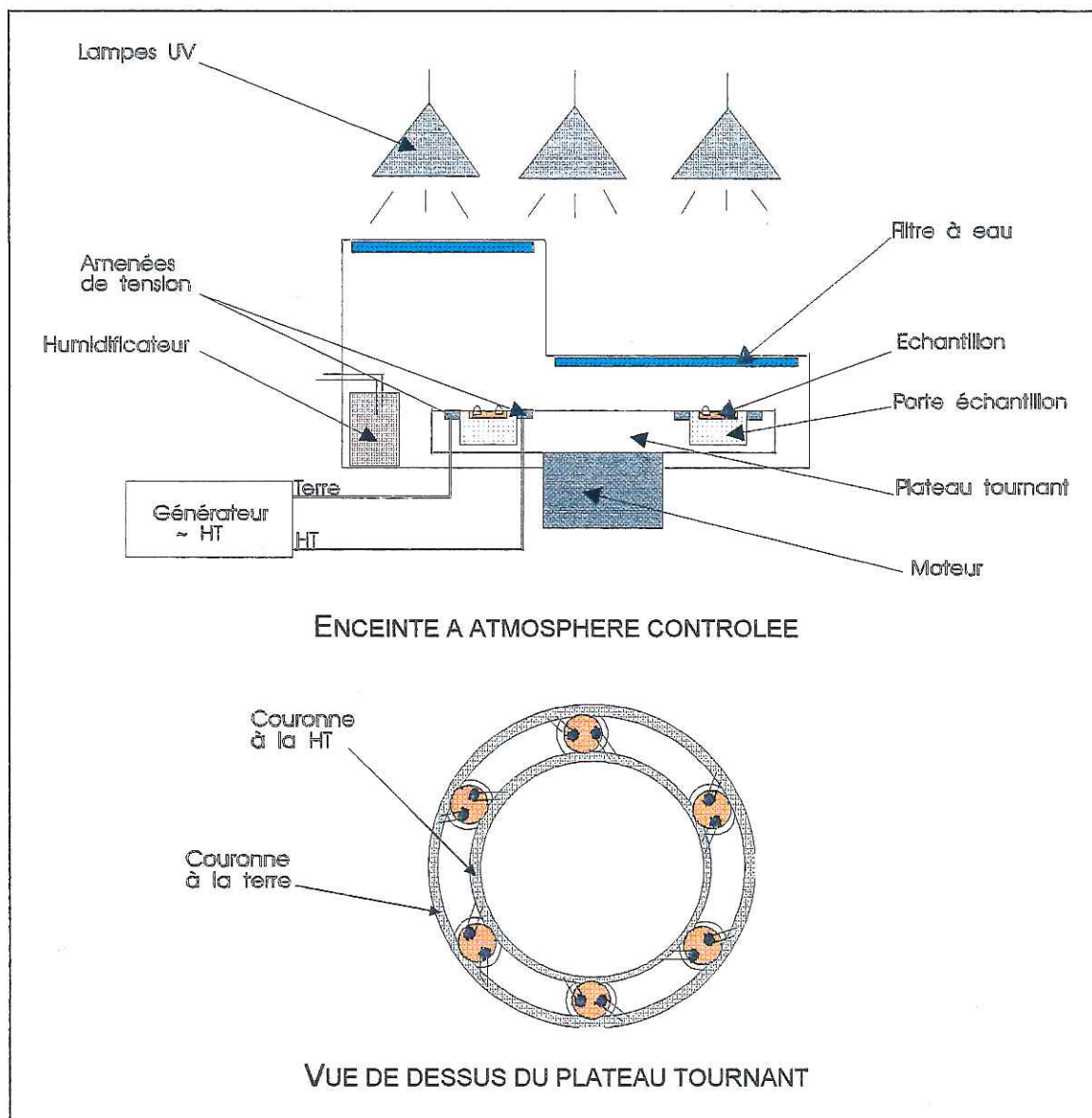


Figure 12 Enceinte de vieillissement en atmosphère contrôlée

La forme de l'enceinte s'explique par le compromis réalisé entre

- nécessité de disposer d'une certaine hauteur pour pouvoir manipuler les échantillons dans l'enceinte (prélèvements, installation...)
- contrainte d'une hauteur maximum permettant l'observation in situ des éprouvettes au cours du vieillissement au moyen d'une binoculaire.

Concernant la partie UV, nous nous sommes largement inspirés des développements actuellement appliqués par les photochimistes pour la simulation du vieillissement solaire. Notamment, la plupart des précautions à respecter pour garantir la représentativité d'un tel essai par rapport à l'exposition extérieure (en naturel) ont été respectées, à savoir :

- **lampes UV à vapeur de Mercure haute pression** (OSRAM "Utravitalux" 300W), dont les raies de longueur d'onde inférieures à 300 nm sont filtrées par l'enveloppe en borosilicate de la lampe; le spectre correspondant est présenté en annexe I. En outre, la majeure partie des rayons infra rouge est filtrée par un système de filtre à eau (figure 12). Selon les photochimistes, ce type de lampe est le meilleur compromis représentativité - économie. En effet, constitué de quelques raies dans les UV et d'un fond continu dans le visible et l'infra rouge, leur rayonnement permet de reproduire le vieillissement solaire aussi bien que le font des lampes de type Xénon dont le spectre continu est certes beaucoup plus proche du spectre solaire mais d'un coût nettement plus élevé et d'un emploi plus complexe.

Ces lampes ont été régulièrement contrôlées en intensité à l'aide d'un radiomètre (UVX ORIEL) spécialement adapté à ce type de lampes. Il est muni de trois capteurs UV centrés sur les longueurs d'onde 254 nm, 310 nm et 365 nm. Il est ainsi possible de vérifier l'absence de rayonnement à 254 nm et de garantir la reproductibilité des essais en s'appuyant sur les mesures réalisées à 310 nm et 365 nm. Les courbes de réponse caractéristiques de ces différents capteurs en fonction du domaine spectral exploré sont présentées en annexe I. Elles montrent que si les filtres sont centrés sur des longueurs d'ondes particulières, ce sont en réalité des régions spectrales qui contribuent à la mesure. C'est en particulier ce qui explique la valeur faible mais non nulle mesurée avec le filtre centré sur 254 nm qui prend en compte des longueurs d'onde pouvant aller jusqu'à 380 nm (voir courbes annexe I). Par contre, les mesures réalisées dans la région de longueur d'onde centrée sur 365nm respectivement à la surface des échantillons et en plein soleil à midi en été montrent que le niveau d'intensité de l'irradiation appliqué est de l'ordre de la constante solaire (tableau 1).

| Filtre  | région centrée à 254nm | région centrée à 310nm | région centrée à 365nm |
|---|------------------------|------------------------|------------------------|
| Mesures à la surface des échantillons (Lampes à 25cm)       | 0.7 W/m <sup>2</sup>   | 5.5 W/m <sup>2</sup>   | 20 W/m <sup>2</sup>    |
| Mesures au niveau du sol, à Grenoble en été (Soleil à midi) | non mesuré             | non mesuré             | 18 W/m <sup>2</sup>    |

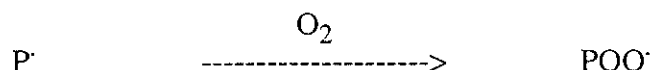
*Tableau 7 Mesures d'intensité des lampes et du soleil*

- **température régulée à 60°C lampes allumées, et 40°C lampes éteintes**, pas trop élevée pour ne pas favoriser exagérément la thermodégradation par rapport à la photodégradation. Pour ce faire, les rayons Infra rouge des lampes sont filtrés par un filtre à eau afin d'éviter une surchauffe de l'enceinte et surtout une différence de température de surface entre échantillons de couleurs différentes. Par contre, le dispositif ne permet pas de réguler la température de surface des échantillons. Mais dans notre cas, les résines étudiées ayant des formulations et des couleurs très proches, nous pouvons considérer que leur température de surface au cours du vieillissement est identique.

- **échantillons placés sur un plateau tournant** (figure 12) afin de garantir une dégradation strictement équivalente à tous les échantillons. Cette précaution est essentielle du fait de l'inhomogénéité de l'intensité du rayonnement émis par les trois lampes au niveau de la surface des échantillons.

#### - **échantillonnage adapté**

Il est bien connu que l'action des UV induit dans les polymères la formation directe ou indirecte de radicaux libres  $P^{\cdot}$  sur lesquels l'oxygène de l'air - lorsqu'il est présent - réagit immédiatement pour former un radical peroxy  $POO^{\cdot}$  :

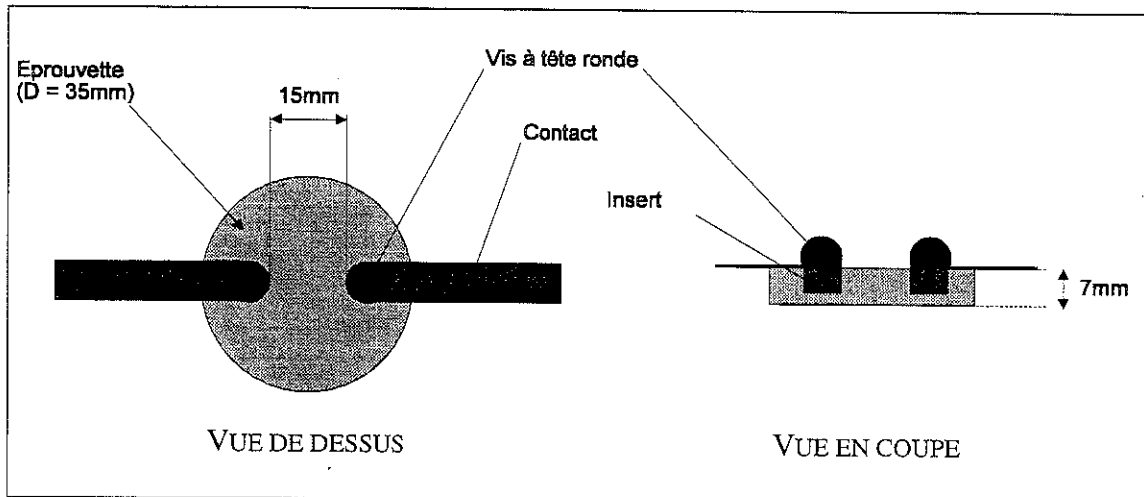


Dans la réalité, les processus sont lents et la plupart du temps à l'équilibre; la diffusion de l'oxygène de l'air assure donc une concentration constante dans tout le matériau. Par contre, dans le cas d'un vieillissement accéléré, l'oxygène est rapidement consommé en surface par les radicaux formés. Les radicaux en excès peuvent alors se recombinaisonner et les mécanismes qui en découlent ne sont plus représentatifs de la réalité. Il en résulte un profil de dégradation lié à une oxydation hétérogène du matériau due à un processus limité par la diffusion de l'oxygène. Pour éviter ce phénomène, les photochimistes travaillent en priorité sur des films minces dans lesquels l'oxygène est en permanence à saturation.

Dans notre cas, la nécessité de pouvoir appliquer une tension électrique par l'intermédiaire d'électrodes moulées dans la masse nous interdisait de travailler sur films. Pour résoudre le problème, nous avons procédé systématiquement à la dégradation simultanée de films minces en parallèle avec celle des éprouvettes épaisses. En faisant l'hypothèse que la dégradation des films est représentative de la dégradation en surface des éprouvettes, nous pourrions relier les propriétés électriques de surface mesurées sur éprouvettes à la dégradation chimique analysée sur les films minces.

Pour la partie haute tension, un effort tout particulier a été porté sur la nécessité d'éviter toute décharge électrique au niveau des échantillons et des contacts électriques afin de pouvoir garantir un vieillissement "sans décharge électrique détectable". Pour ce faire, les efforts développés ont été les suivants :

- fabrication d'éprouvettes selon un procédé permettant d'éviter au maximum la présence de bulles d'air ou de défauts à l'interface résine-insert (voir annexe II " mise en oeuvre ")
- utilisation de contacts électriques arrondis et de géométries d'électrodes visant à éviter tout renforcement de champ involontaire (figure 13). Les calculs de simulation du champ électrique montrent que le champ maximal -obtenu à la surface de l'insert (au point triple)- est de 0.24V/mm pour une différence de potentiel de 1V entre les deux inserts (annexe III).



*Figure 13 Eprouvette et ses contacts électriques*

- mise en place d'un détecteur de décharge relié à un relais permettant de couper la tension électrique à la moindre étincelle se produisant dans l'enceinte.

En outre, l'atmosphère de l'enceinte de dégradation est contrôlée en humidité au moyen d'un système de circulation d'air sec ou saturé en humidité. En effet, l'humidité est un facteur particulièrement important dans la dégradation électrique. Un ventilateur assure l'homogénéité de l'atmosphère en forçant la convection.

## **I-2 Installations en « conditions de service »**

Afin de disposer d'une référence "réelle", c'est à dire d'éprouvettes vieilles en conditions réelles d'utilisation, nous avons mis en place deux essais de vieillissement correspondant chacun au mode d'utilisation réel des formulations de résine époxy étudiées :

- exposition à l'intérieur d'un bâtiment non chauffé et non protégé des poussières pour les résines bisphénoliques (ambiance "poste")
- exposition à l'extérieur sans aucune protection ni contre les UV ni la pluie ni les poussières pour les cycloaliphatiques.

Les éprouvettes utilisées sont identiques à celles mises en oeuvre pour les essais en laboratoire de façon à pouvoir caractériser le vieillissement par les mêmes méthodes (essentiellement déclin de potentiel et IRTF, dont les principes sont décrits en B-2 §II).



Les deux montages utilisés sont identiques à la tension appliquée près (2000V sur le montage d'intérieur, et 1000V sur le montage d'extérieur); ils sont schématisés figure 14.

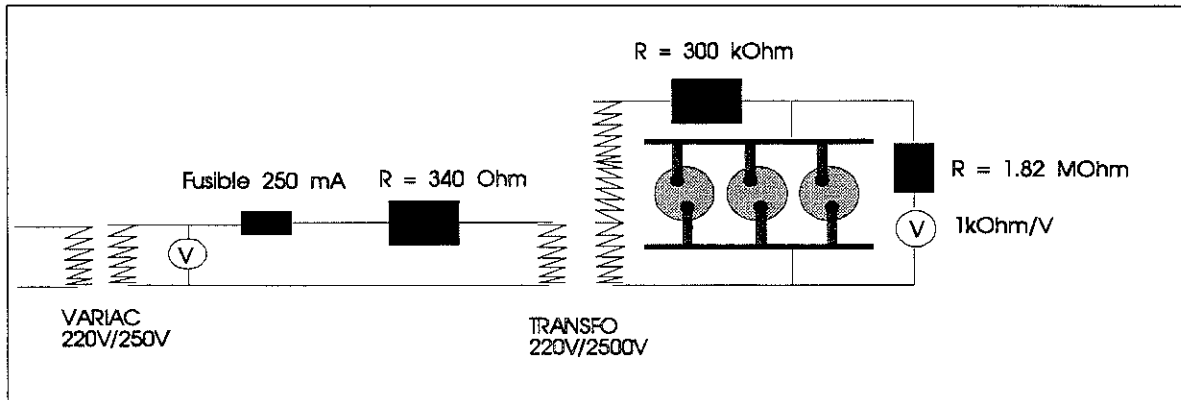


Figure 14 Montages utilisés pour les expériences en "conditions de service"

Dans les deux cas, les contacts électriques utilisés sont identiques à ceux utilisés en laboratoire et les éprouvettes exposées ont été préparées avec le même soin. La répartition du champ électrique simulé pour cette configuration « en conditions de service » est analogue à celle correspondant à la configuration « en enceinte de laboratoire » (annexe III). Le champ maximal est de 0.23V/mm pour une ddp de 1V, ce qui est très proche de la valeur déterminée pour le montage « en laboratoire ».

Afin de garder une trace des conditions climatiques subies, nous avons enregistré dans les deux cas les variations de température et d'humidité tout au long du vieillissement. Un exemple d'enregistrement caractéristique de chacun des deux sites d'exposition (en extérieur et en intérieur) est présenté figure 15.

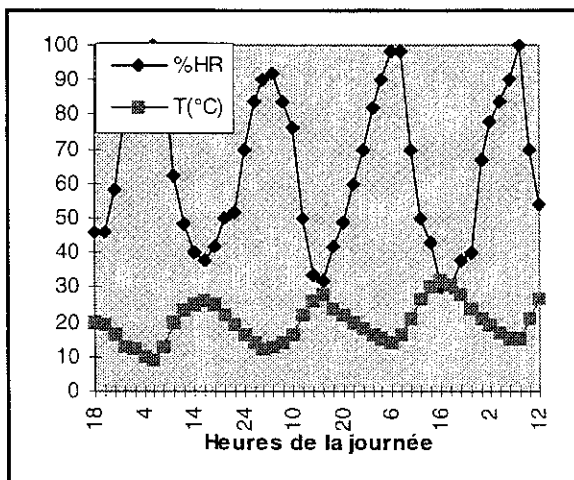


Figure 15a Exposition extérieure (Mai-juin)

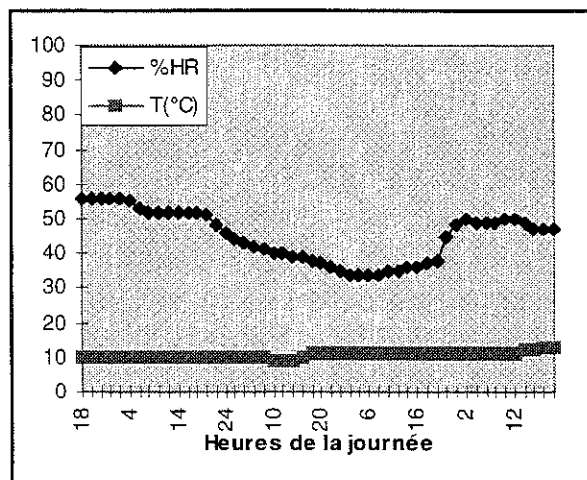


Figure 15b Exposition intérieure (Avril-mai)

Nous constatons une différence importante entre les deux types d'enregistrements qui reflètent bien des conditions climatiques radicalement différentes entre les deux sites d'exposition: de fortes variations aussi bien en température qu'en humidité avec une période de l'ordre de la journée pour le cas de l'exposition extérieure, contre des variations beaucoup plus amorties avec une période de l'ordre des saisons pour le cas de l'exposition intérieure.

## II CARACTERISATION DU VIEILLISSEMENT

Le choix des techniques de caractérisation peut être prépondérant quant aux conclusions que l'on peut tirer des résultats obtenus au cours d'essais de vieillissement. Plus précisément, le choix du critère de vieillissement et de sa caractérisation sont essentiels pour une bonne approche du problème. Nous nous sommes attachés à réaliser ce choix sur la base des réponses aux questions suivantes :

### a. Critère de vieillissement basé sur une propriété physique

- quelle est la **propriété** du matériau dont la dégradation est reconnue comme étant à la source ou à **l'origine des pertes de performances** au cours du vieillissement en conditions réelles d'utilisation (et sous les contraintes de laboratoire choisies pour les simuler) du matériel concerné?
- quelles sont les **méthodes de caractérisation** les mieux adaptées à la détection et au suivi de cette propriété au cours du vieillissement?

### b. Critère de vieillissement basé sur la structure chimique

- quels sont les **transformations de la structure chimiques** pouvant être **responsables de la dégradation de la propriété d'usage** concernée par le vieillissement?
- quelles sont les **méthodes de caractérisation** les mieux adaptées à l'étude et au suivi de cette transformation de la structure chimique?

## II-1 Choix des techniques de caractérisation

Nous avons vu au chapitre A que le vieillissement des isolateurs en résine époxy en conditions réelles d'utilisation se traduisait par une augmentation de leur mouillabilité en surface due aux poussières déposées et à l'oxydation dont l'association paraît responsable du développement d'une certaine conduction superficielle. La propriété physique concernée est donc la conductibilité de surface. Les modifications de structure chimique du matériau sont - elles - attribuées à l'oxydation du polymère à plus ou moins court terme. Quant au vieillissement sous l'action des UV, nous savons qu'il s'agit également d'une dégradation qui affecte la surface du matériau par des mécanismes faisant presque toujours intervenir l'oxydation du matériau. Ces considérations nous ont conduit au choix des méthodes de caractérisation suivantes :

- 1) Critère de vieillissement basé sur la propriété d'usage : conduction de surface
  - Technique du Déclin de Potentiel de Surface (DPS)
  - Mesures de courants de surface
- 2) Critère de vieillissement basé sur la structure chimique : oxydation de surface
  - Spectrophotométrie Infra Rouge à Transformée de Fourier
  - Analyse X par dispersion d'énergie (EDX)

## II-2 Caractérisation de la conduction de surface

### II-2-1 Technique du Déclin de Potentiel de Surface (DPS)

La méthode de caractérisation électrique choisie pour évaluer le vieillissement au fur et à mesure de la dégradation devait nécessairement être une méthode sensible, précise, reproductible, et si possible non destructive pour limiter le nombre d'éprouvettes. Ce dernier point est particulièrement crucial dans les expériences de vieillissement à long terme pour lesquelles la préparation des éprouvettes et la durée des essais sont particulièrement longs.

La technique de Déclin de Potentiel de Surface ayant déjà fait ses preuves en termes de sensibilité et reproductibilité [JESTIN-87], [MOLINIE-92], et présentant d'autre part le grand avantage d'être non destructive, a été choisie malgré certaines difficultés au niveau de la compréhension des phénomènes impliqués.

#### . Principe

Le principe consiste à charger la surface des éprouvettes au moyen d'une décharge électrique réalisée par une pointe portée à une haute tension négative (- 5000V). Une grille métallique placée entre la pointe et l'éprouvette et reliée à la terre par un circuit RC permet de fixer le potentiel de surface initial à la valeur désirée (-1000V) : sous l'action de la décharge, la surface de l'échantillon se charge jusqu'à atteindre le potentiel de la grille (figure 16). On enregistre ensuite le déclin de potentiel de surface dû à la neutralisation des charges en fonction du temps grâce à une sonde de potentiel à condensateur vibrant (type MONROE) permettant de mesurer le potentiel de surface sans contact (figure 16). En cas de conduction de surface, les charges peuvent s'écouler vers la terre par l'intermédiaire des vis à tête ronde reliées à un anneau métallique à la terre. Ainsi, le mouvement des charges se fait alors dans une direction préférentielle suivant l'axe entre-inserts. Bien entendu, d'autres phénomènes peuvent entrer en jeu pour neutraliser la charge déposée.

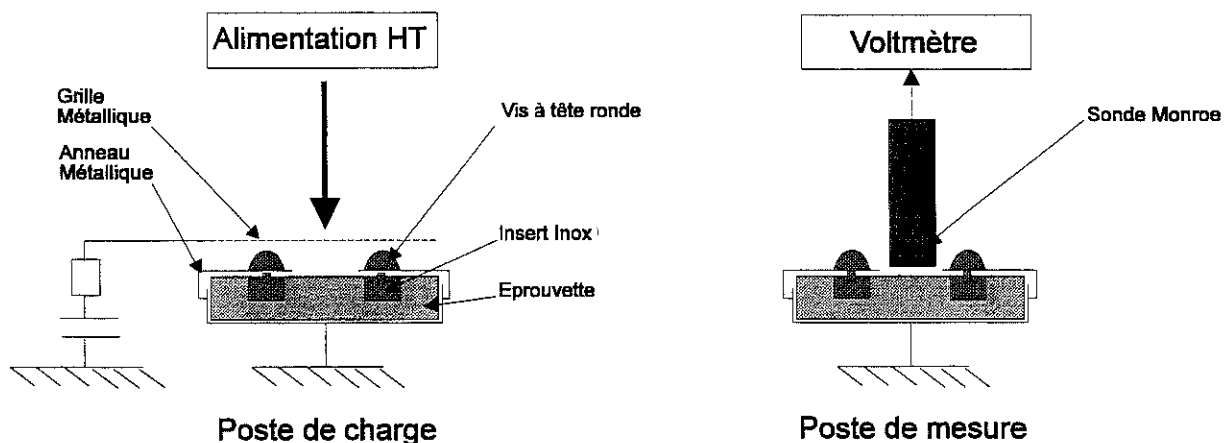


Figure 16 Géométries utilisées pour les mesures de DPS

L'alimentation Haute Tension permettant la charge, le moteur permettant le déplacement du poste de charge au poste de mesure (en moins de 0,5 seconde), et le multimètre relié à la sonde de potentiel permettant l'acquisition de données sont tous contrôlés par PC (figure 17).

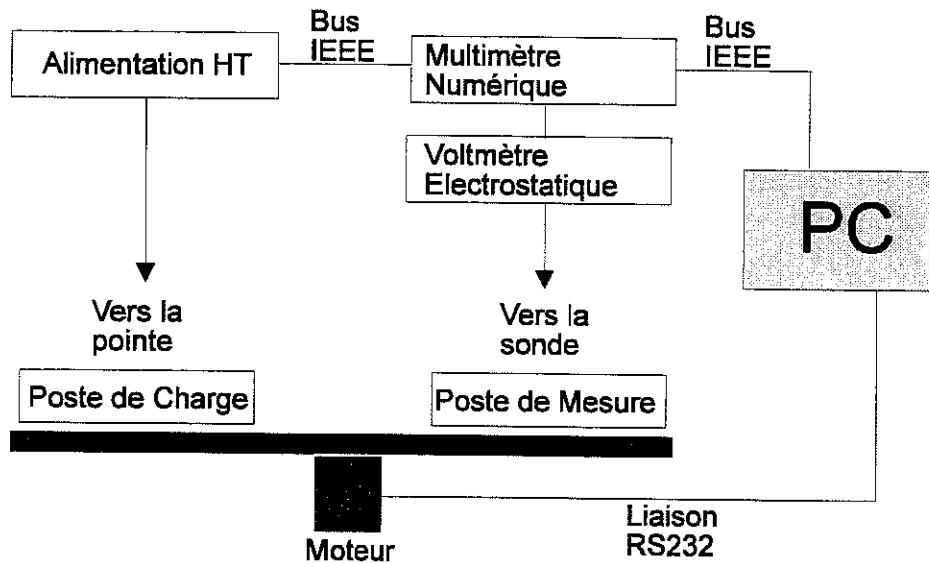


Figure 17 Schéma synoptique de l'ensemble du montage

### Interprétation des résultats

La figure 18 montre des courbes DPS ( $V(t)-V(o)$  en fonction du temps), obtenues sur un même échantillon à différents temps d'irradiation sous UV.

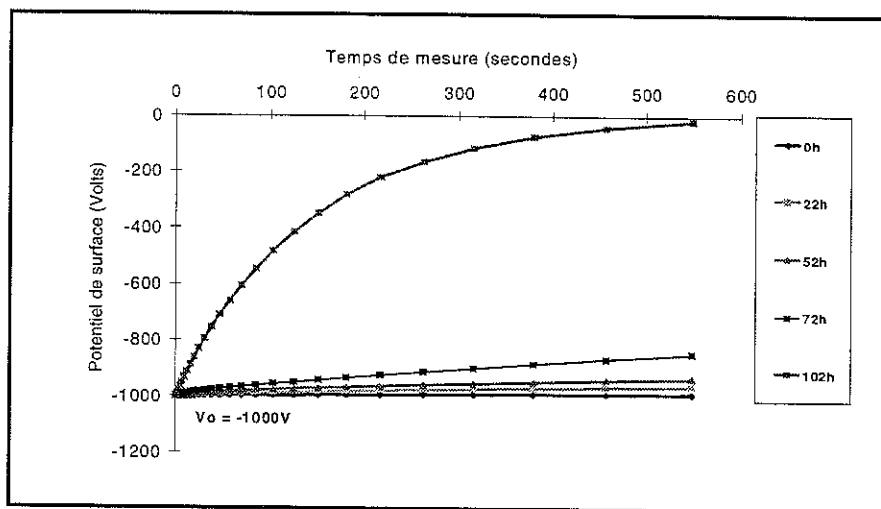


Figure 18 Courbes DPS à différents temps d'irradiation

En particulier, l'évolution de la **pente à l'origine** avec le temps de dégradation est indicative de l'augmentation progressive de l'aptitude de l'éprouvette à neutraliser les charges.

Cependant, le ou les phénomènes pouvant rendre compte de cet écoulement des charges sont encore controversés :

- s'agit-il d'un écoulement de surface transversal par un mécanisme de conduction [JESTIN-85]
- s'agit-il plutôt d'un écoulement des charges transversal par un mécanisme de diffusion [DAS GUPTA-88] ? Ou encore d'injection de charges dans des pièges plus ou moins profonds [COELHO-89] ?

Dans le cas d'échantillons épais ( $e \sim 6$  mm), il a été démontré dans une étude récente [MOLINIE-92] que le déclin de potentiel sur des époxy non vieillis pouvait être attribué à des phénomènes de polarisation volumique lente. Dans le cas d'échantillons présentant en outre une conduction de surface, les deux mécanismes se superposeraient, la polarisation dominant la neutralisation aux temps courts, et la conduction de surface dominant aux temps longs.

Quoiqu'il en soit, plusieurs travaux antérieurs ont démontré que cette technique était bien adaptée au suivi d'un vieillissement de type superficiel faisant intervenir la conduction de surface à plus ou moins longue échéance [JESTIN-87], [MOLINIE-92]. Nous l'utiliserons donc comme une technique de caractérisation électrique de la surface du matériau, sans présumer a priori des phénomènes réellement impliqués. Plus loin, et notamment à partir des résultats obtenus avec cette technique au cours du vieillissement, nous analyserons le phénomène principalement responsable de cette neutralisation dans le cas d'éprouvettes vieilles sous UV.

## II-2-2 Mesures de courants

La technique DPS a été choisie pour sa sensibilité élevée et son aspect non destructif. L'inconvénient majeur de ce choix est que cette méthode n'est que qualitative et que les phénomènes impliqués ne sont pas totalement maîtrisés. C'est pourquoi nous avons utilisé par ailleurs une méthode de mesure de courants de surface sur des éprouvettes du même type afin de déterminer des valeurs quantitatives de résistance de surface et de pouvoir ainsi quantifier la dégradation. Un schéma du montage utilisé est présenté figure 19.

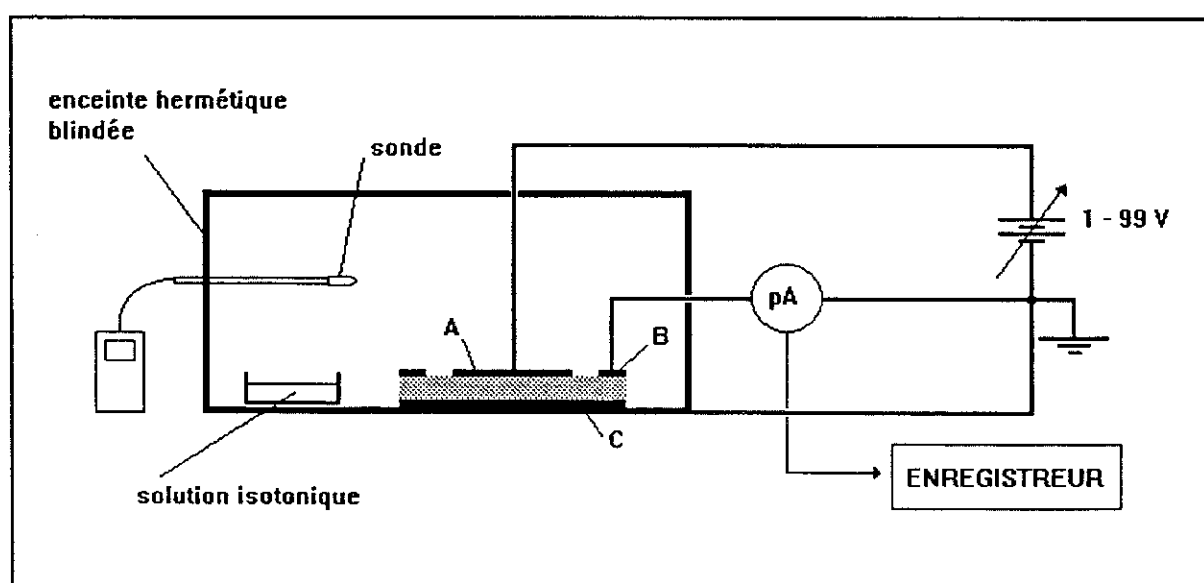


Figure 19 Montage de mesure de courants de surface

Bien entendu, les mesures de courant de surface sur les isolants nécessitent un montage rigoureux et des appareils de mesure sensibles compte tenu de l'ordre de grandeur des courants à mesurer - le dixième de picoampère -. Et là encore, de nombreuses controverses existent au niveau de l'interprétation des courants mesurés dans les isolants et des mécanismes mis en jeu [LEWIS-78], [CHAPMAN-80], [LOWELL-82], [WINTLE-90].

### . Principe de mesure

Les dimensions des éprouvettes utilisées pour ces mesures sont analogues à celles des éprouvettes utilisées en DPS. Les électrodes sont déposées à la surface par évaporation d'Aluminium sous vide. Cette technique permet d'obtenir le meilleur contact possible avec le matériau ce qui est essentiel pour ce type de mesures. Par contre, on ne maîtrise pas les renforcements de champ en bord d'électrode. La géométrie utilisée est présentée figure 20.

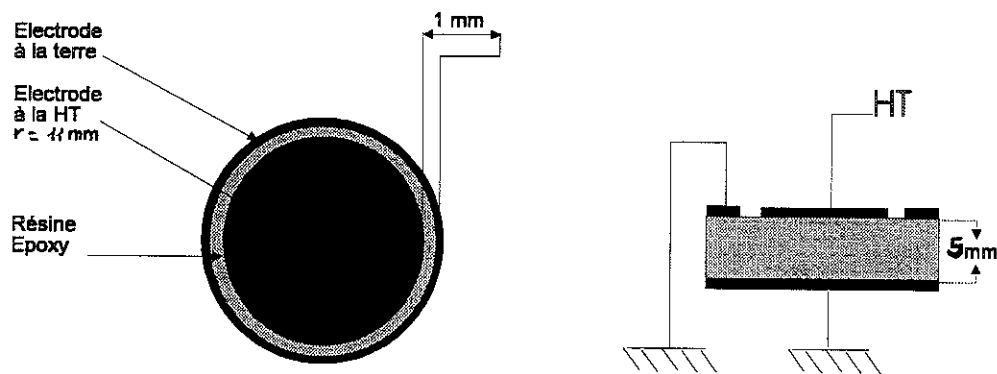


Figure 20 Configuration des électrodes (mesures de courants de surface)

Cette géométrie permet d'optimiser la contribution du courant de surface par rapport à la contribution volumique. D'autre part, elle permet l'utilisation de faibles tensions (de 10 à 100 Volts) ce qui limite les risques de phénomène d'injection de charges qui interviennent aux champs élevés. La mesure de la capacité entre les électrodes a donné  $C = 2 \cdot 10^{-12}$  F.

### . Interprétation des résultats

Lorsqu'on soumet un isolant polymère à un créneau de tension continue, le courant mesuré en fonction du temps a l'allure présentée figure 21. Le courant mesuré dans le circuit extérieur - appelé courant de charge est composé d'un terme transitoire appelé courant d'absorption  $I_{abs}$  correspondant au courant capacitif et d'un terme stationnaire  $I_{cond}$  correspondant au courant de conduction [FALLOU-83]. Si l'on court-circuite l'échantillon au bout d'un temps  $t$ , le courant qui circule dans le pico-ampèremètre est appelé courant de décharge. Ce courant est égal et opposé au courant d'absorption (figure 21).

Si le courant stationnaire est non nul et qu'il suit une loi ohmique en fonction de la tension, une valeur de résistance apparente peut être calculée : c'est la pente de la droite  $I_{cond} = f(U)$ .

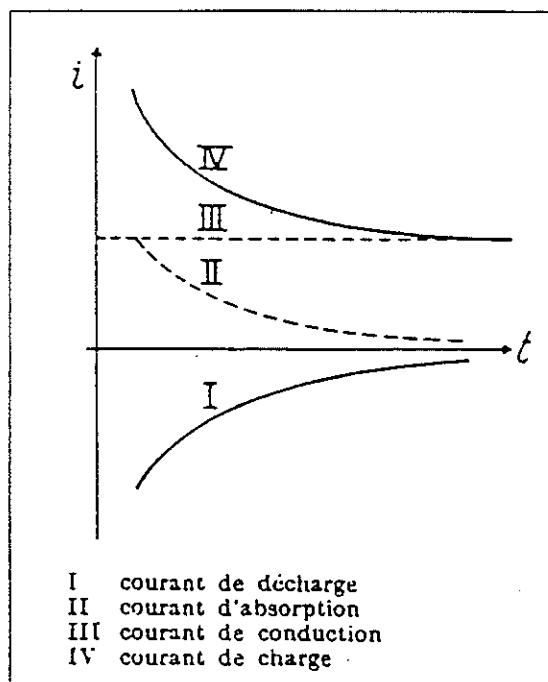


Figure 21 Allure des courants dans les polymères [FALLOU-83]

## II-3 Caractérisation de l'oxydation de surface

### II-3-1 Spectrophotométrie Infra Rouge à Transformée de Fourier

La technique de Spectrophotométrie à transformée de Fourier permet l'analyse des liaisons chimiques entre atomes dans les polymères. Un spectre IRTF est ainsi caractéristique de la structure chimique du polymère dont il constitue une sorte de "signature", qui est bien entendu susceptible d'évoluer au cours de la dégradation.

Le principe consiste à exciter les molécules par un faisceau Infra Rouge polychromatique à des niveaux d'énergie correspondant à une excitation vibrationnelle des liaisons chimiques qui la constituent. L'analyse du faisceau réfléchi ou transmis permet de détecter les bandes d'absorption caractéristiques des différentes liaisons chimiques en présence dans le composé analysé. C'est la distribution des bandes en fréquence et leur intensité relative qui rendent chaque spectre unique et caractéristique du composé analysé.

En transmission, le spectre obtenu est constitué de bandes d'absorption réparties à différents nombres d'onde exprimés en  $\text{cm}^{-1}$  (inverse de la longueur d'onde); l'intensité de chaque bande d'absorption est proportionnelle à la concentration, à l'épaisseur analysée et au coefficient d'absorption molaire propre à cette liaison :

$$A(X) = \epsilon c l \quad (\text{Loi de Beer Lambert})$$

avec  $\epsilon$  = Coefficient d'absorption molaire de la liaison chimique X  
 $c$  = concentration molaire du motif X dans le polymère  
 $l$  = épaisseur de l'échantillon

Il existe différentes techniques IRTF correspondant chacune à un échantillonnage particulier. Nous ne décrivons pas ici toutes ces techniques, des ouvrages très complets existent sur ce sujet. Nous décrivons simplement les deux techniques principalement utilisées au cours de cette étude: la microscopie Infra Rouge par transmission d'une part et par Réflexion Totale Atténuée (Attenuated Total Reflectance) d'autre part.

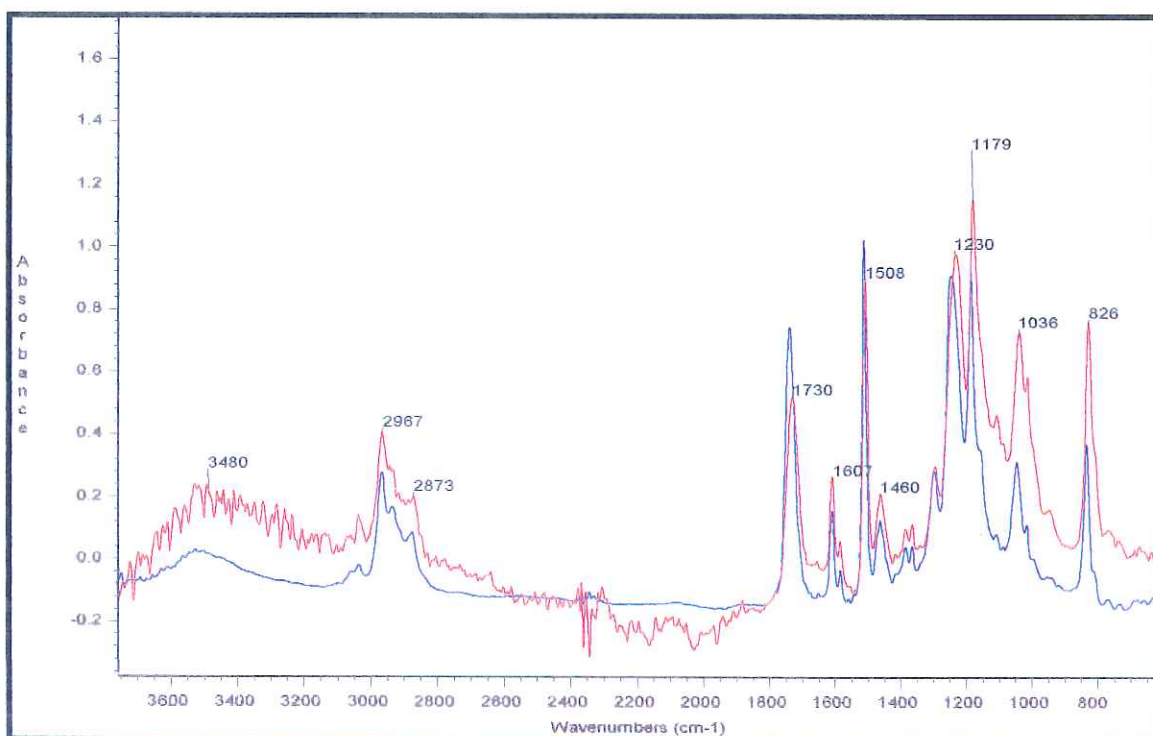
**a. La microscopie IRTF par transmission** est l'une des techniques IR les plus couramment utilisées par les photochimistes. Elle consiste à utiliser un faisceau Infra Rouge concentré grâce à un microscope et un détecteur MCT d'une grande sensibilité. On peut ainsi analyser des zones délimitées par un masque et comprises entre 100 et 40000  $\mu\text{m}^2$ .

Les analyses doivent se faire sur des films minces pour limiter l'absorbance et éviter la saturation. Des films de différentes épaisseurs peuvent être facilement obtenus à l'aide d'un microtome motorisé et nous avons ainsi pu procéder à un étalonnage en épaisseur en traçant la courbe  $A(2967\text{cm}^{-1}) = f(e)$ . L'avantage de cette technique d'analyse est que nous avons pu suivre l'évolution du même film tout au long de la dégradation, le film étant considéré comme représentatif du vieillissement de la surface des éprouvettes épaisses.

**b. La technique de microscopie ATR**, beaucoup plus récente, permet l'acquisition d'un spectre en une seule réflexion sur l'échantillon, contrairement à la plus ancienne technique ATR macroscopique qui nécessite plusieurs réflexions successives. D'une part, la taille microscopique du cristal permet la réalisation d'un bon contact avec l'échantillon quelle que soit sa dureté. D'autre part, cette technique a l'immense avantage d'être non destructive. C'est donc la technique idéale pour travailler sur des éprouvettes épaisses soumises à un vieillissement de type superficiel. Par contre, elle n'est pas aussi quantitative que la transmission et de plus on ne maîtrise pas l'épaisseur analysée. Afin de vérifier la qualité et la fidélité des spectres obtenus par microscopie ATR sur éprouvettes épaisses par rapport à ceux obtenus en microscopie en transmission sur film mince, nous avons réalisé un spectre avec chaque technique sur des échantillons de même nature.

La figure 22 permet de comparer les spectres obtenus avec les deux techniques sur des échantillons de même nature. L'allure des deux spectres est très comparable, à l'exception de l'importance relative de certaines bandes (notamment celle des C=O ester à 1740 $\text{cm}^{-1}$  ou celle des CH aromatiques à 830 $\text{cm}^{-1}$ ). Les différences que nous constatons au niveau des hydroxyles peuvent par contre s'expliquer par une légère oxydation de la surface de l'éprouvette analysée par ATR résultant du processus de mise en oeuvre; ceci n'est pas le cas du film analysé par transmission puisque ce film est prélevé par coupe au coeur du matériau. Par ailleurs, nous constatons un léger déplacement des bandes d'absorption vers des nombres d'onde plus faibles pour le spectre ATR par rapport au spectre en transmission.





**Figure 22** Superposition de spectres ATR ( - - - ) et transmission ( - - - ) sur une éprouvette et un film de même composition

L'appareil utilisé pour toutes ces analyses IRTF est un NICOLET 510 équipé d'un microscope SPECTRATECH (modèle IR-PLAN).

### II-3-2 Microanalyse X par dispersion d'énergie (EDX)

L'utilisation d'un Microscope Electronique à Balayage récent (PHILIPS série XL) équipé d'une anode basse tension permettant de travailler à une tension de quelques centaines de Volts seulement a permis l'observation et l'analyse chimique des surfaces de nos éprouvettes sans métallisation ni dépôt de carbone préalable. En particulier, nous avons pu accéder à des mesures de concentration en oxygène et en carbone atomiques, que nous avons tenté d'exploiter pour déterminer l'état d'oxydation de la surface.

L'évaluation de cette technique pour quantifier la dégradation oxydative de la surface a été faite à l'aide des résultats obtenus sous vieillissement UV; elle sera donc discutée plus loin. On pouvait en effet s'attendre à des difficultés de quantification du fait des quantités considérables d'oxygène et de carbone atomiques présents dans ce type de polymères, mais l'expérience a montré qu'il était possible d'exploiter ces mesures. Par ailleurs, cette technique permet bien entendu l'analyse de traces d'éléments plus lourds de façon plus classique.

# **C- PHOTODEGRADATION**

## **C-1 MODIFICATION DE LA STRUCTURE CHIMIQUE**

### **I EVOLUTION DE LA STRUCTURE CHIMIQUE PAR IRTF**

- I-1 Systèmes bisphénoliques (I et II)
- I-2 Système cycloaliphatique (III)
- I-3 Comparaison des trois systèmes

### **II- MECANISMES CHIMIQUES DE LA PHOTODEGRADATION**

- II-1 Photodégradation intrinsèque
- II-2 Photo-oxydation induite

### **III CONCLUSIONS**

## **C-2 MODIFICATION DES PROPRIETES ELECTRIQUES**

### **I EVOLUTION DE LA CONDUCTION SUPERFICIELLE**

- I-1 Modification de la neutralisation de charges déposées : mesures DPS
- I-2 Mesures de résistances de surface
- I-3 Conclusions

### **II DISCUSSION : Mode de dégradation des propriétés isolantes sous UV**



## C-1 MODIFICATION DE LA STRUCTURE CHIMIQUE

L'objectif de cette première partie est de déterminer quelles sont les modifications subies par le matériau après exposition aux UV d'un point de vue chimique. Nous nous intéresserons dans un premier temps au cas des systèmes bisphénoliques pour lesquels nous aborderons successivement l'aspect microscopique de la dégradation (modifications des fonctions chimiques, produits formés, ...), l'aspect macroscopique (épaisseur de la dégradation, topographie de la dégradation), l'aspect cinétique et enfin l'aspect "représentativité de l'essai". Dans un second temps, le cas du système cycloaliphatique sera étudié et interprété. La dernière partie concerne logiquement la comparaison des trois systèmes pour lesquels nous dégagerons les comportements respectifs sous UV. Dans toute cette partie - à l'exception du §I-1-5 *Comparaison avec la photodégradation "en naturel"* -, le dispositif d'irradiation utilisé est l'enceinte de laboratoire en atmosphère contrôlée décrite en B-2 dans le paragraphe "*dispositifs de vieillissement*". Les attributions des bandes IR que nous utiliserons ont été pour la plupart présentées au chapitre B (B-1 §III-2).

## **I- EVOLUTION DE LA STRUCTURE CHIMIQUE PAR IRTF**

L'analyse IRTF donne l'accès à un véritable bilan de la dégradation en terme de structure chimique. Elle permet en effet d'identifier :

- les fonctions chimiques attaquées (bandes d'absorption dont l'intensité diminue)
- les produits formés (bandes d'absorption nouvelles qui apparaissent).

Par ailleurs, elle donne accès à une évaluation de l'épaisseur de la couche de dégradation, ainsi qu'à la cinétique apparente qui la gouverne. Enfin, elle permet de comparer les modifications chimiques subies par des films exposés respectivement en laboratoire et en exposition "naturelle" (à l'extérieur), d'où la possibilité de vérifier la représentativité de l'essai de laboratoire.

### **I-1 Systèmes bisphénoliques**

#### **I-1-1 Fonctions chimiques attaquées**

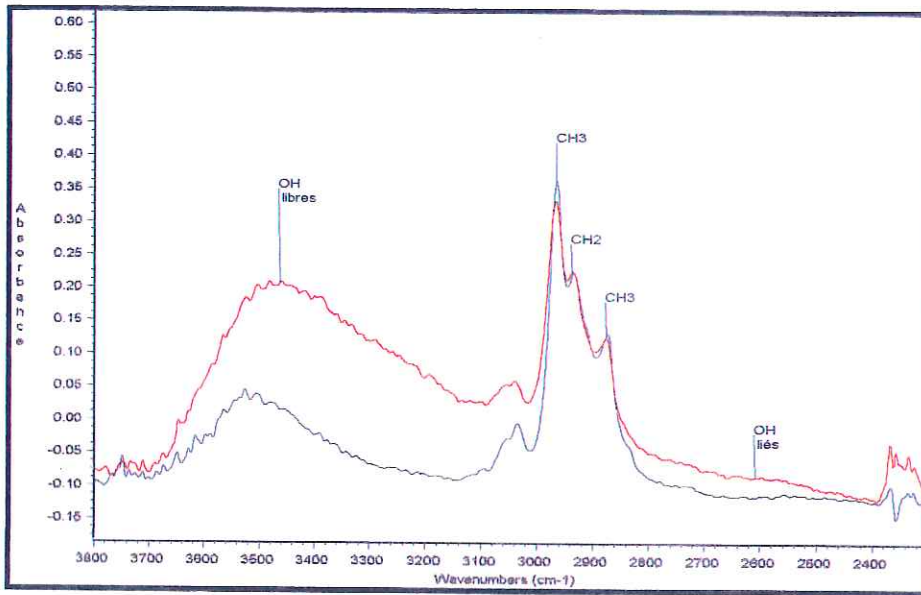
##### **. Etat de dégradation à 100h**

Les deux systèmes ont montré une évolution rapide sous irradiation, observable dès les premières heures d'exposition aux UV. Les spectres obtenus sur des films neufs puis sur les mêmes films irradiés 100h à une intensité équivalente à celle de la constante solaire sont présentés figures 23 et 24 respectivement pour les systèmes I et II. Nous avons vérifié que ces spectres étaient reproductibles d'un échantillon à l'autre (6 films de chaque formulation ont été dégradés simultanément), et d'une expérience à l'autre.

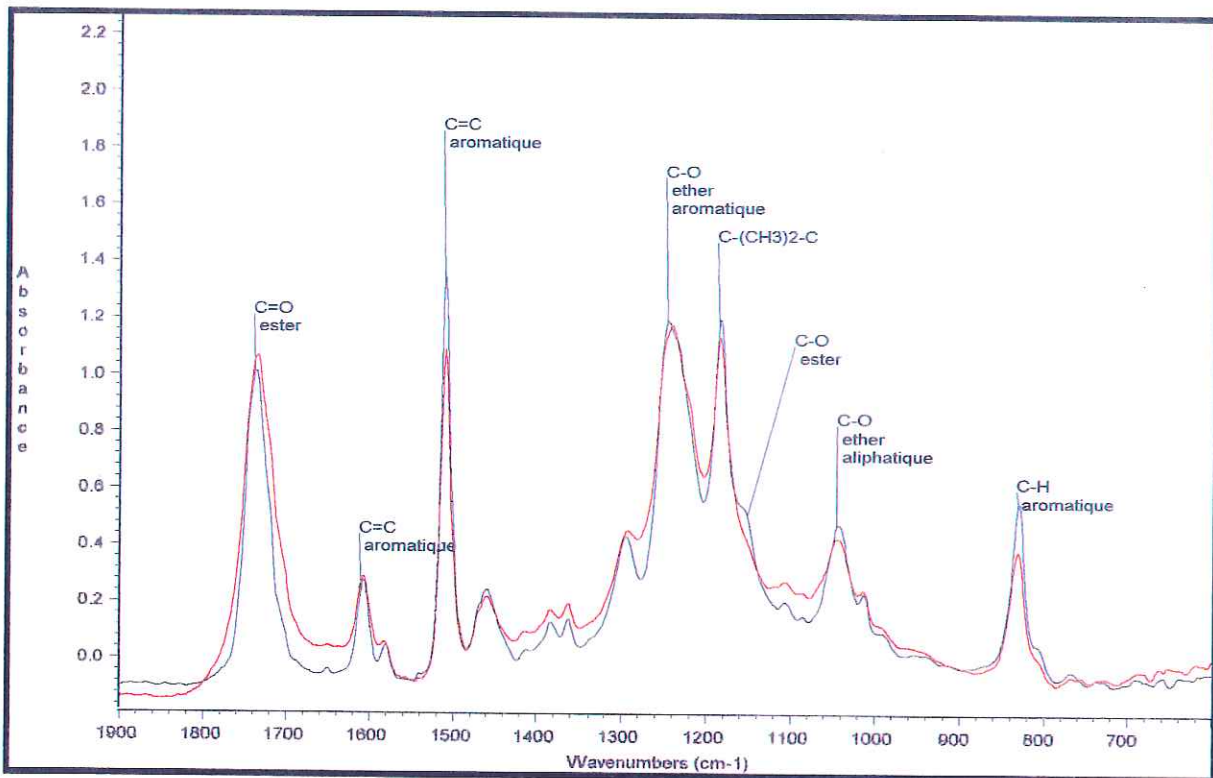
Nous constatons que dans les deux cas, beaucoup de bandes sont modifiées, la plupart diminuent et certaines se déplacent. Parallèlement, la bande des hydroxyles OH augmente fortement, et la bande des carbonyles C=O s'élargit. Ces constatations sont caractéristiques d'un phénomène d'oxydation.

Dans le cas particulier du système II, nous constatons une évolution générale plus marquée, indiquant une oxydation plus rapide, et nous remarquons la disparition particulièrement importante des esters (bandes C=O et C-O).

# SYSTEME I



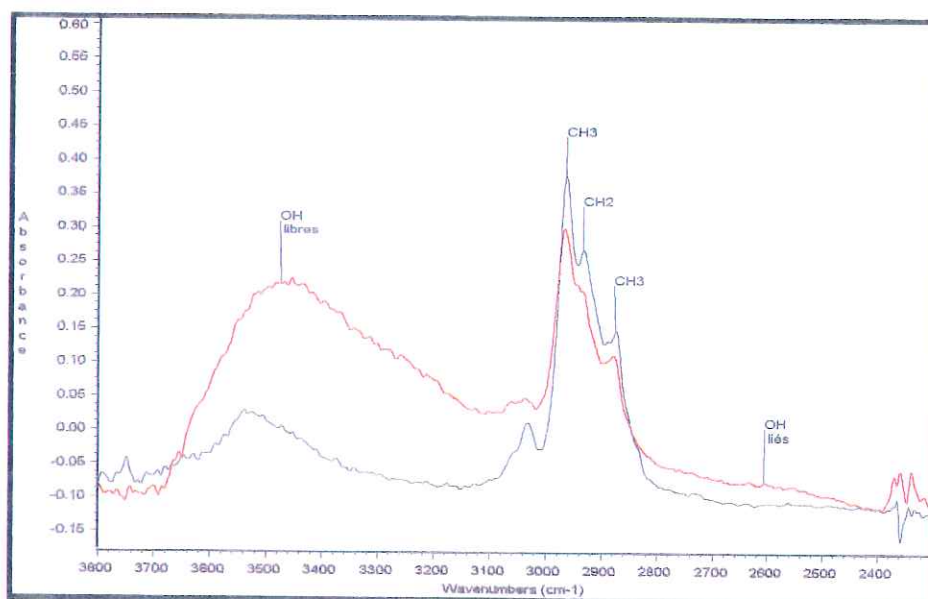
Région des hydroxyles et des aliphatiques (3800cm-1 à 2300cm-1)



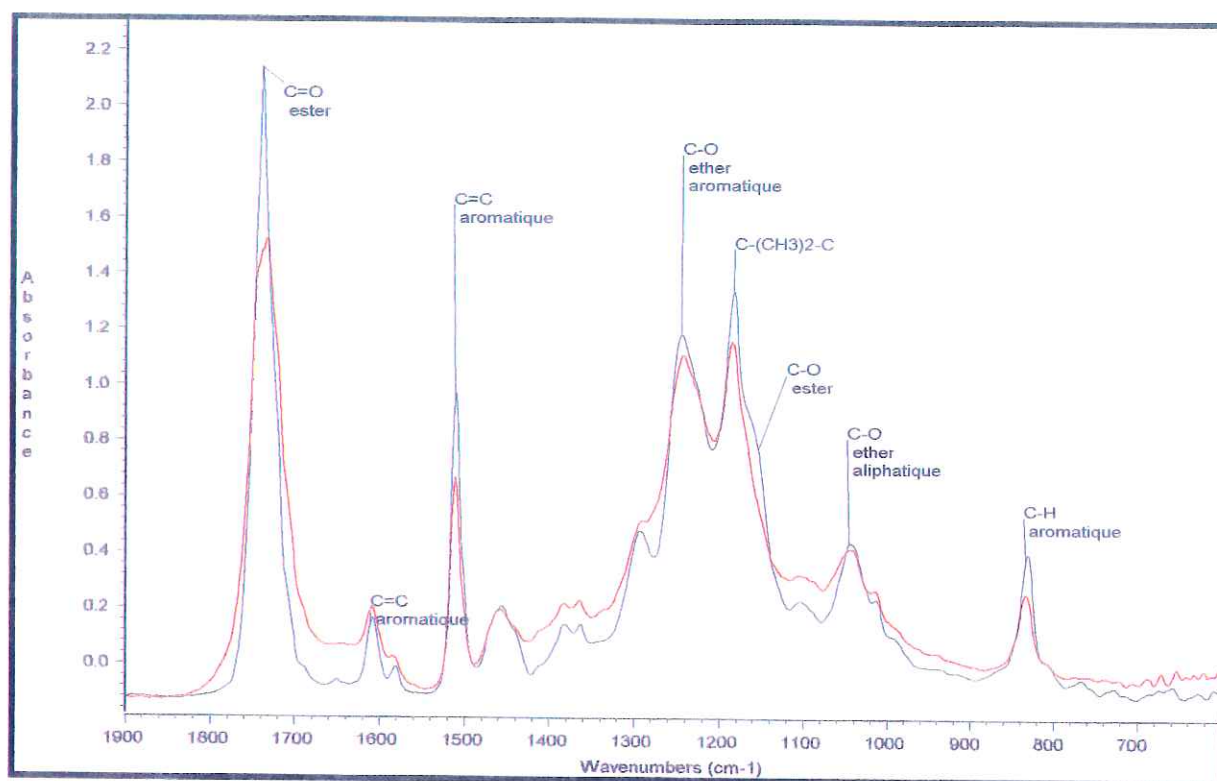
Région des esters, des aromatiques, et des ethers (1900cm-1 à 600cm-1)

Figure 23 Film neuf (---) et vieilli 100h sous UV (---) -Système I

## SYSTEME II



Région des hydroxyles et des CH aliphatiques (3800cm-1 à 2300cm-1)



Région des esters, des aromatiques et des éthers (1900cm-1 à 600cm-1)

Figure 24 Film neuf ( --- ) et vieilli 100h sous UV ( - - - ) -Système II

## **. Problème de la bande de référence**

L'identification d'une bande inchangée par la dégradation permet dans certains cas d'utiliser cette bande comme référence pour réaliser des spectres de différence. Ainsi, dans le cas de la dégradation thermique de systèmes analogues, la bande C=C aromatique à 1610 cm<sup>-1</sup> a pu être prise comme bande de référence puisque les aromatiques n'étaient pas attaqués dans ce type de dégradation thermo-oxydative [LE HUY-91]. Le choix de cette bande était en effet judicieux du fait de la stabilité à l'oxydation des structures aromatiques.

Dans notre cas, la diminution de pratiquement toutes les bandes initiales de nos systèmes, y compris celle de la bande aromatique à 1610 cm<sup>-1</sup>, nous a conduit à douter de la possibilité de trouver une bande de référence pour effectuer des spectres de différence. Par ailleurs, les nombreuses tentatives de compensation en utilisant la bande à 1610 cm<sup>-1</sup> comme référence nous ont conduit à des spectres de différence visiblement incorrects, c'est à dire ne représentant pas les observations faites en superposant les spectres directs, et de plus, non reproductibles d'un film à l'autre.

Nous avons finalement résolu le problème en travaillant sur des films d'épaisseur très régulière obtenus au moyen d'un microtome motorisé performant (Microtome universel JUNG Autocut 2055, LEICA), que nous avons suivis tout au long du vieillissement. Nous nous affranchissons ainsi du problème de mauvaise compensation dû à l'absence de bande de référence fiable. Par contre, il convient dans ce cas de rester attentif au phénomène de diminution générale de toutes les bandes attribuable à une augmentation de rugosité ou d'opacité.

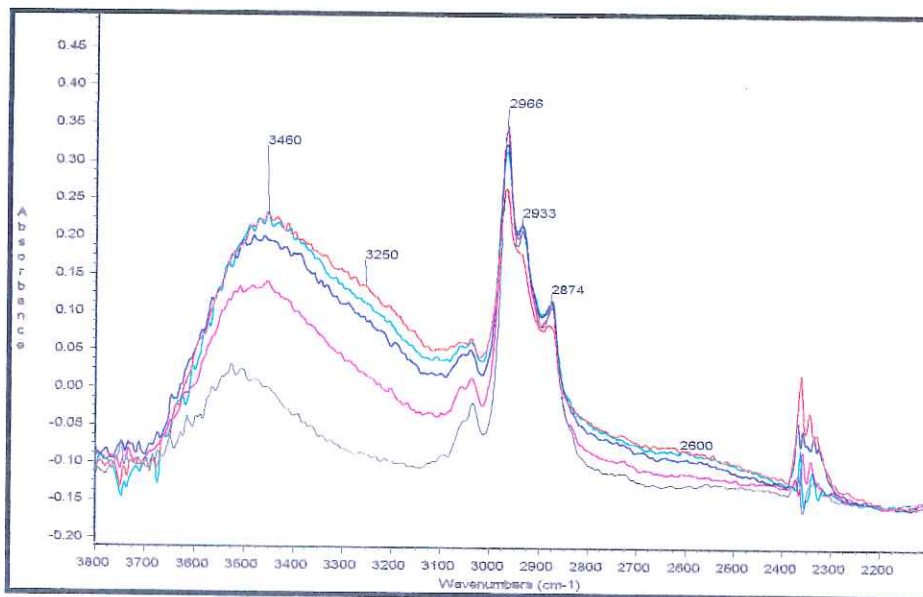
## **. Evolution en fonction du temps de dégradation**

Les modifications structurales observées à un instant bien précis de la dégradation ne sont pas forcément valables à tout instant et peuvent évoluer au fur et à mesure que l'irradiation se poursuit. Nous avons donc procédé à l'analyse de l'ensemble des spectres enregistrés entre 0 et 240 heures (un spectre toutes les 10 heures de 0 à 100 heures, puis toutes les 24 heures jusqu'à 180 heures, puis un dernier à 240 heures). Les spectres obtenus à 50h, 100h, 150h et 240h sont présentés figures 25 et 26 respectivement pour les systèmes I et II.

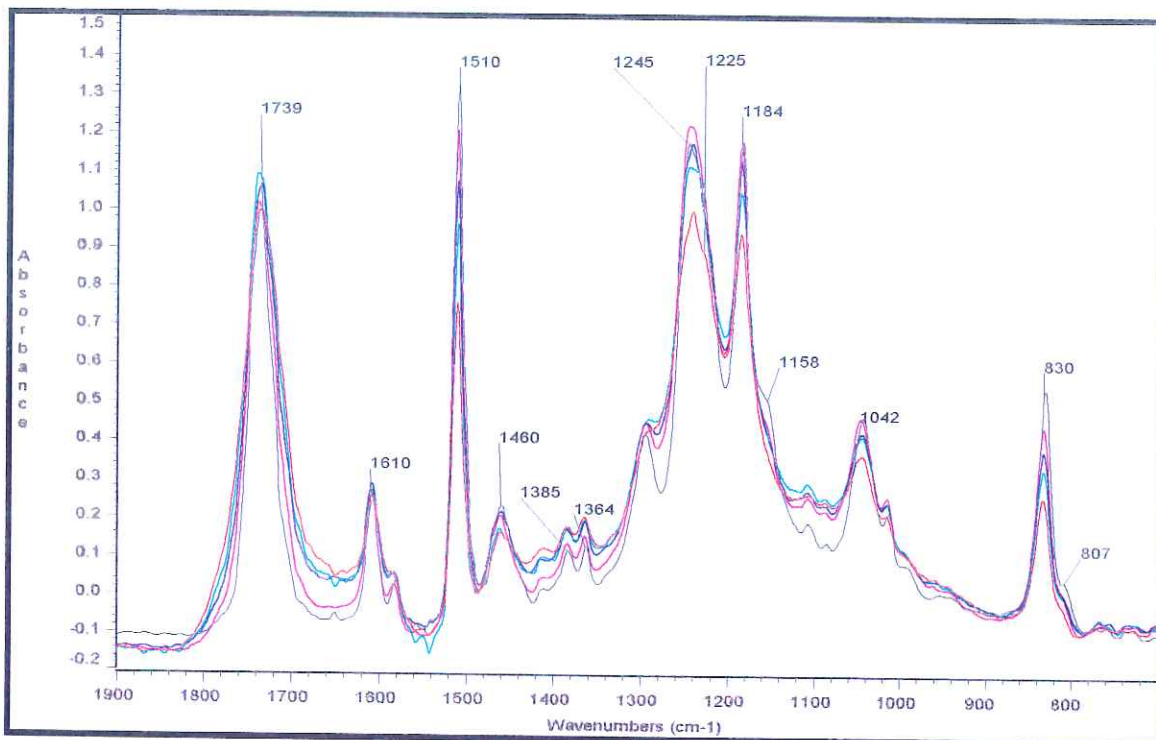
Les spectres de différences correspondant sont présentés figures 27a (région des hydroxyles et des C-H aromatiques et aliphatiques), 27b (région des carbonyles et des C=C aromatiques), et 27c (région des éthers et des C-H aromatiques). Ils sont volontairement présentés sans compensation afin de s'assurer de ne négliger aucune évolution. Tous les spectres présentés ont été réalisés sur des films de même épaisseur (environ 10 microns) afin de pouvoir comparer quantitativement les modifications subies par les deux systèmes.



## SYSTEME I



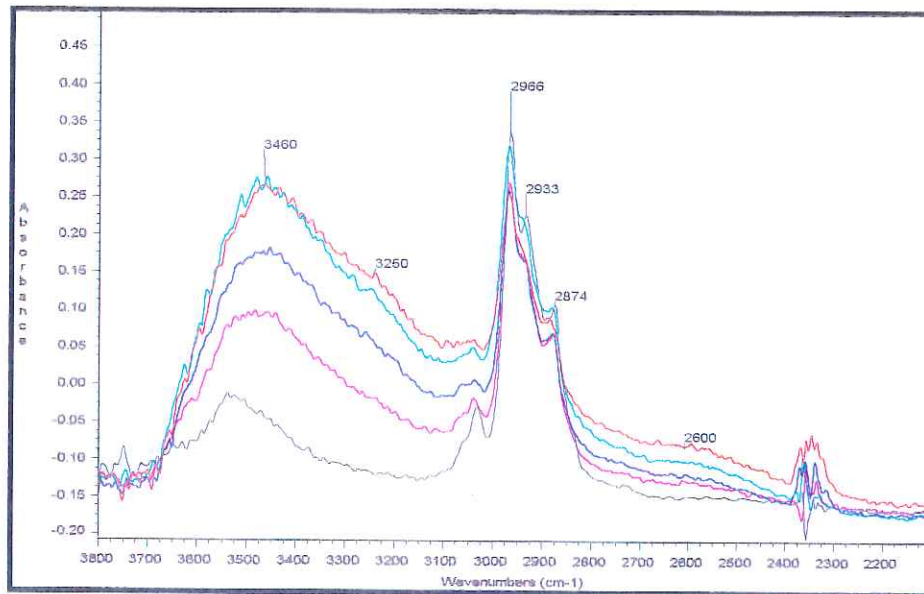
Région des hydroxyles et des CH aromatiques et aliphatiques



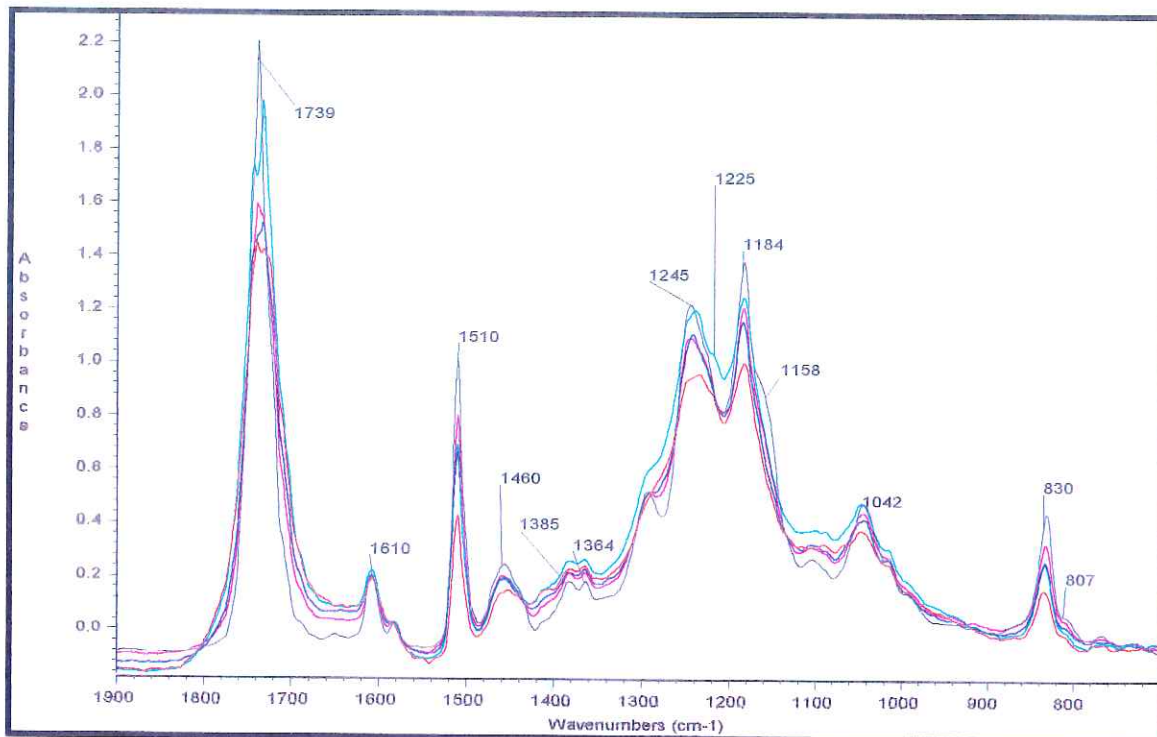
Région des carbonyles et carboxyles, des C=C aromatiques, des éthers et des CH aromatiques

**Figure 25** Evolution des spectres IR avec le temps de dégradation (Système I)  
0h (---), 50h (---), 100h (---), 150h (---) et 240h (---)

## SYSTEME II

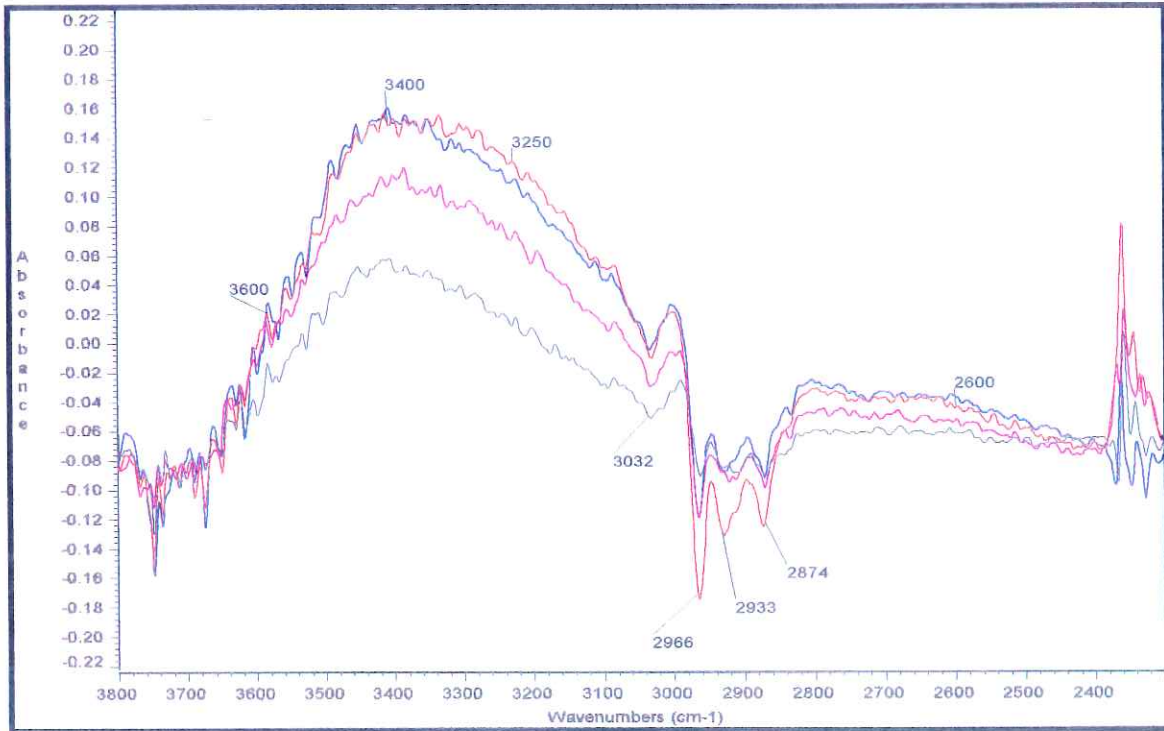


Région des hydroxyles et des CH aromatiques (3032cm-1) et aliphatiques

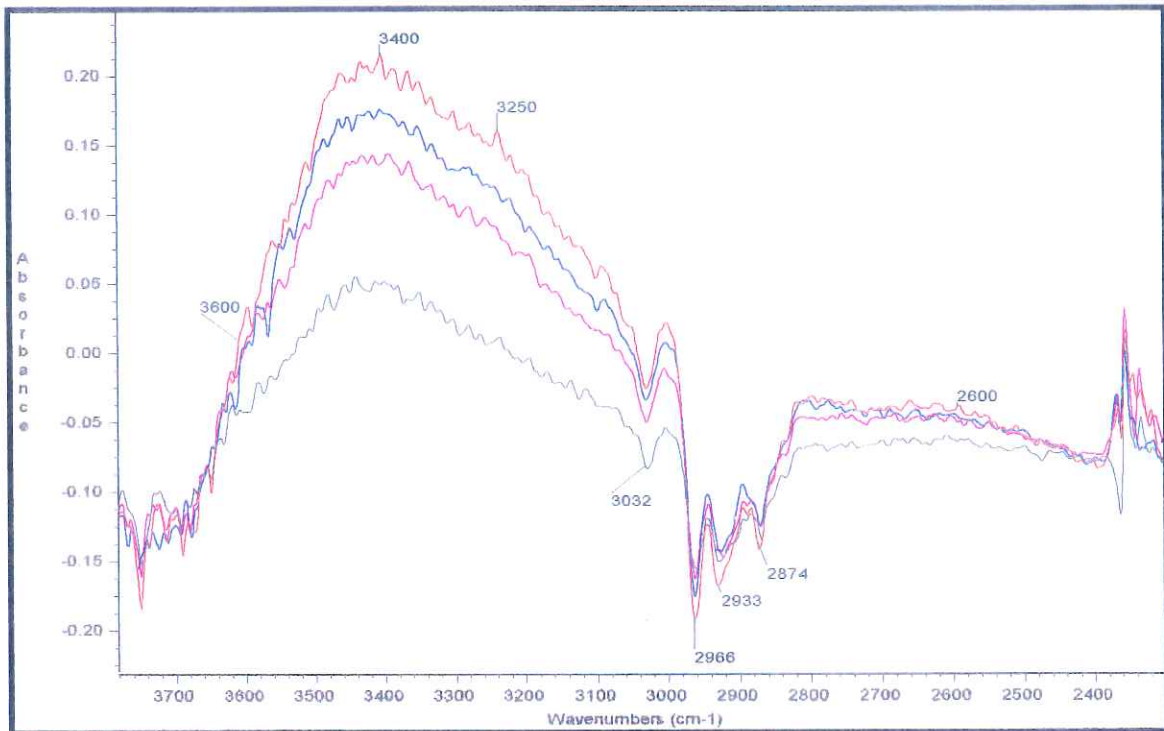


Région des carbonyles et carboxyles, des C=C aromatiques, des éthers et des CH aromatiques

**Figure 26** Evolution des spectres IR avec le temps de dégradation (Système II)  
0h (---), 50h (---), 100h (---), 150h (---) et 240h (---)

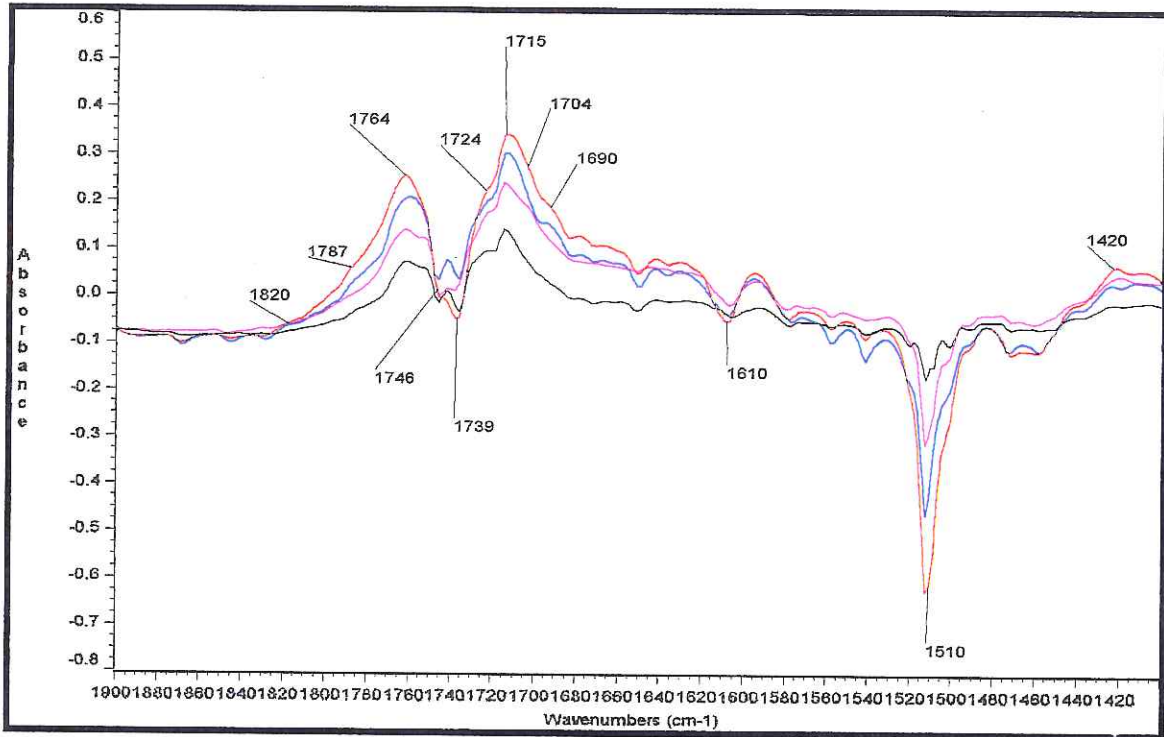


*Système I*

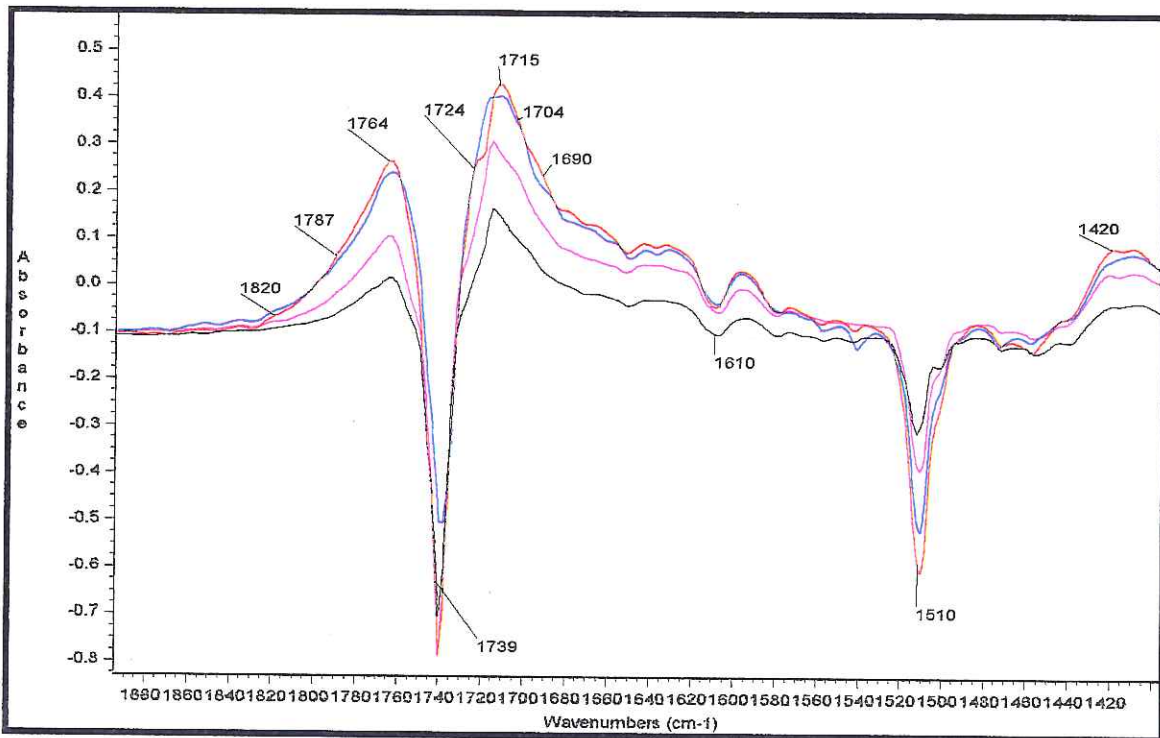


*Système II*

**Figure 27a** Spectres de différence-du système I (en haut) et du système II (en bas)  
 Région spectrale [3800 - 2300cm-1]  
 Légende: 50h ( --- ) 100h ( --- ) 150h ( --- ) 240h ( --- )



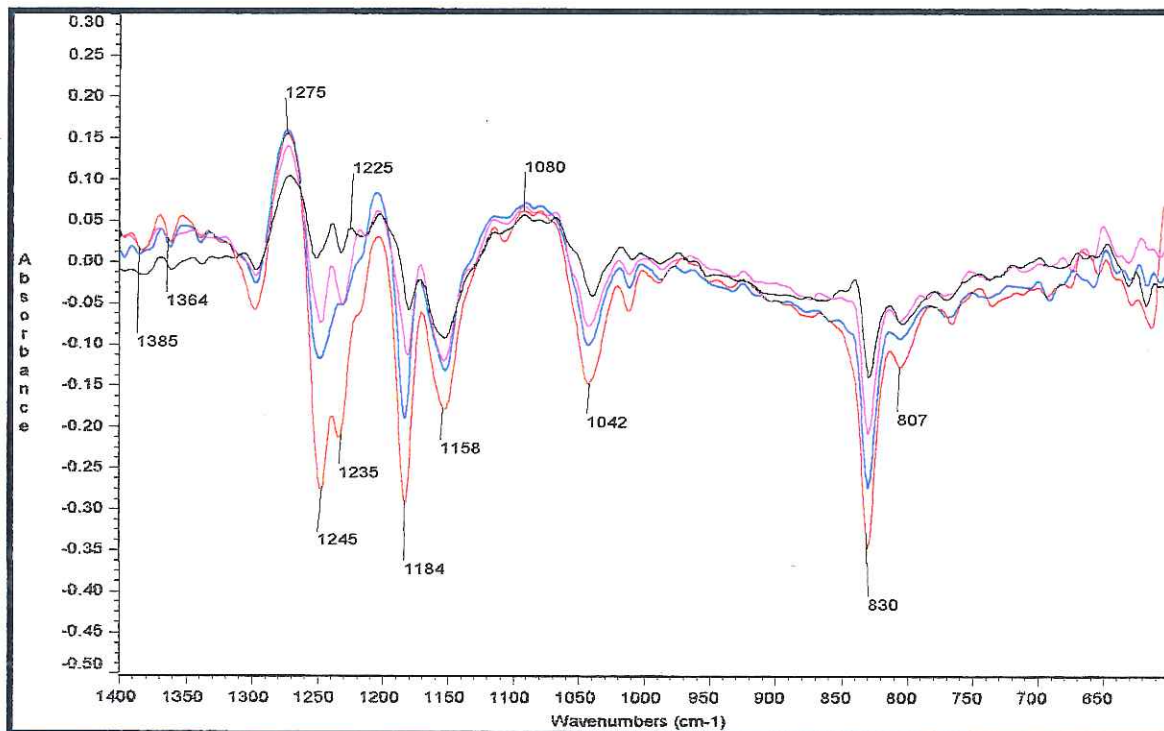
Système I



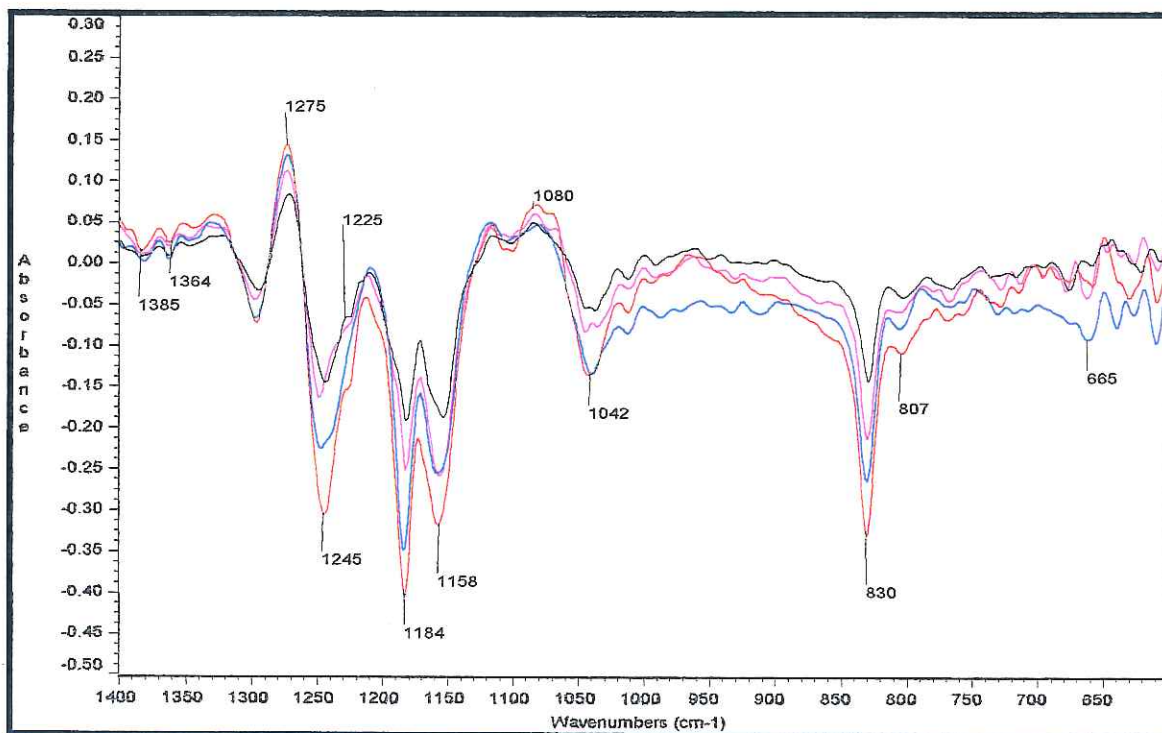
Système II

Figure 27b Spectres de différence- du système I (en haut) et du système II (en bas)  
 Région spectrale [1900 - 1400cm<sup>-1</sup>]  
 Légende: 50h (---) 100h (---) 150h (---) 240h (---)





*Systeme I*



*Systeme II*

**Figure 27c** Spectres de différence du système I (en haut) et du système II (en bas)  
 Région spectrale [1400 - 600cm-1]  
 Légende: 50h (---) 100h (---) 150h (---) 240h (---)

L'analyse des évolutions spectrales en fonction du temps d'irradiation présentées figures 25, 26, et 27 permet de confirmer et de compléter les observations déjà réalisées après une irradiation de 100h (figures 23 et 24) :

**a- Concernant l'évolution globale commune aux deux systèmes** (c'est à dire en dehors du cas particulier des esters), les évolutions sont pratiquement identiques, à savoir :

- **diminution forte et régulière des bandes propres aux aromatiques** (bandes C=C aromatiques para-disubstitués à 1610 cm<sup>-1</sup> et 1510 cm<sup>-1</sup>, bandes CH aromatiques à 3032 cm<sup>-1</sup> et 830 cm<sup>-1</sup>)

- **diminution régulière des éthers aliphatiques** (bande à 1042 cm<sup>-1</sup>) associée à la diminution progressive de la bande éther aromatique (bande à 1245 cm<sup>-1</sup>)

- **diminution régulière des aliphatiques** (bande C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> à 1184 cm<sup>-1</sup>, bande (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> à 807cm<sup>-1</sup>, et bandes CH<sub>3</sub> à 2966 cm<sup>-1</sup> et 2874 cm<sup>-1</sup> et bande CH<sub>2</sub> à 2933 cm<sup>-1</sup>)

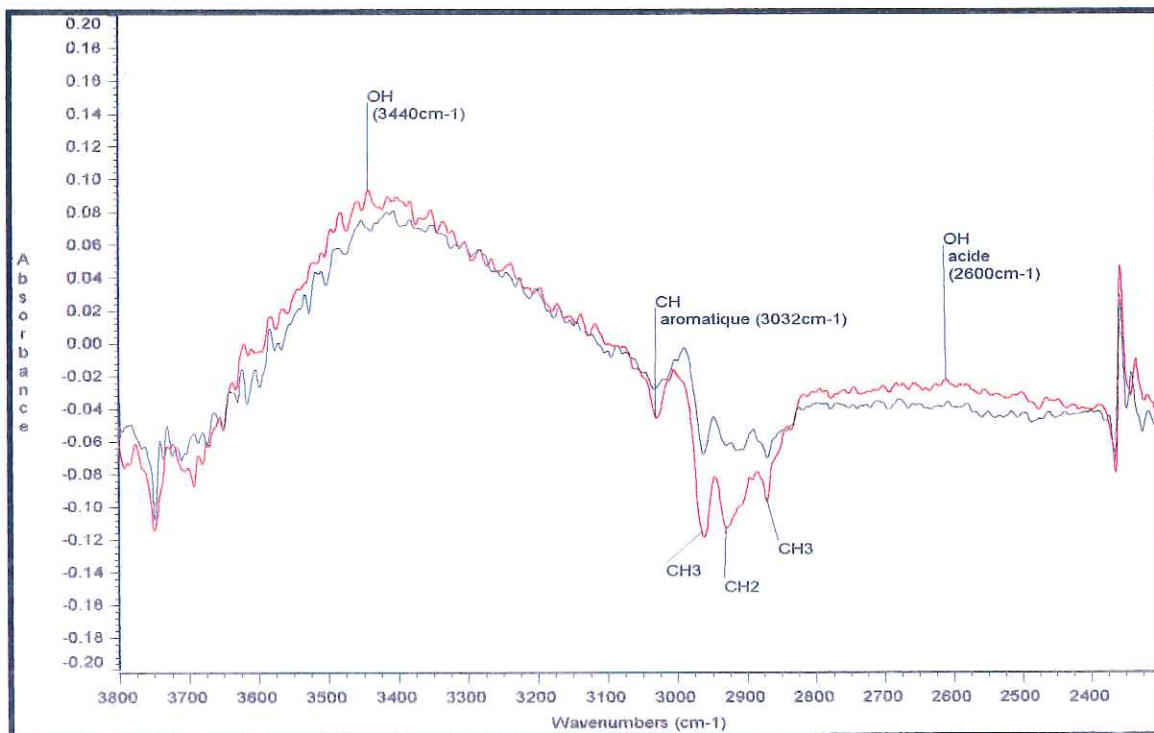
- **augmentation forte des hydroxyles OH libres** (bandes à 3600 cm<sup>-1</sup> et 3460 cm<sup>-1</sup>) **laissant progressivement la place à des hydroxyles davantage liés** (bandes à 3250 et 2600 cm<sup>-1</sup>)

- **apparition progressive de plusieurs motifs carbonyles et carboxyles avec deux maxima principaux à 1764 cm<sup>-1</sup> (lactones ou peresters) et à 1715 cm<sup>-1</sup> (cétones ou acides carboxyliques)** et plusieurs maxima secondaires, notamment à 1787 cm<sup>-1</sup>, 1724 cm<sup>-1</sup>, 1704 cm<sup>-1</sup> et 1690 cm<sup>-1</sup>.

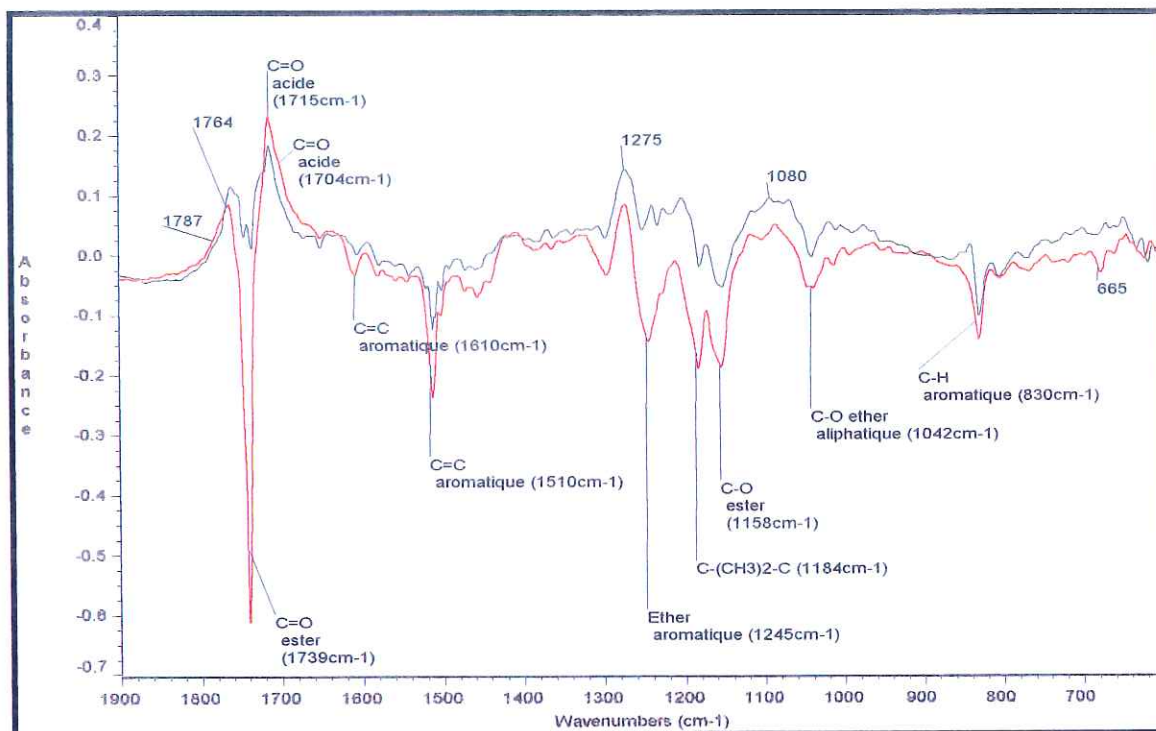
Bien entendu, l'importance relative des différentes diminutions ou augmentations est à ponctuer par les coefficients d'absorption relative  $\epsilon$  des différentes bandes d'absorption concernées.

**b- Concernant le cas particulier de la forte disparition des esters du système II**, nous constatons une disparition importante et rapide des bandes C=O et C-O esters entre 0h et 50h dans le cas du système II que nous n'observons pas dans le cas du système I pour lequel ces bandes diminuent faiblement et régulièrement au cours du temps. Par ailleurs, les bandes aliphatiques CH<sub>2</sub> diminuent elles aussi très rapidement. A partir de 50h par contre, l'évolution du système II semble ralentir et les différences avec le système I s'estompent. Ces observations sont particulièrement nettes sur les figures 28a et 28b représentant les spectres de différence des deux systèmes en superposition à 50h puis à 250h. A 250h, seule la bande des OH à 3400 cm<sup>-1</sup>, et dans une moindre mesure celle des C=O à 1715 cm<sup>-1</sup>, sont supérieures dans le cas du système II par rapport au système I. La forte bande négative correspondant au C=O ester dans le cas du système II est quant à elle attribuable à la disparition très rapide des esters observée entre 0 et 50h de dégradation pour ce système.

Les évolutions comparées des deux systèmes en fonction du temps d'irradiation pour des bande d'évolution comparable (par exemple les CH aromatiques) et pour des bandes d'évolution différente (par exemple les OH hydroxyles) sont présentées un peu plus loin dans ce chapitre au paragraphe " cinétique ".

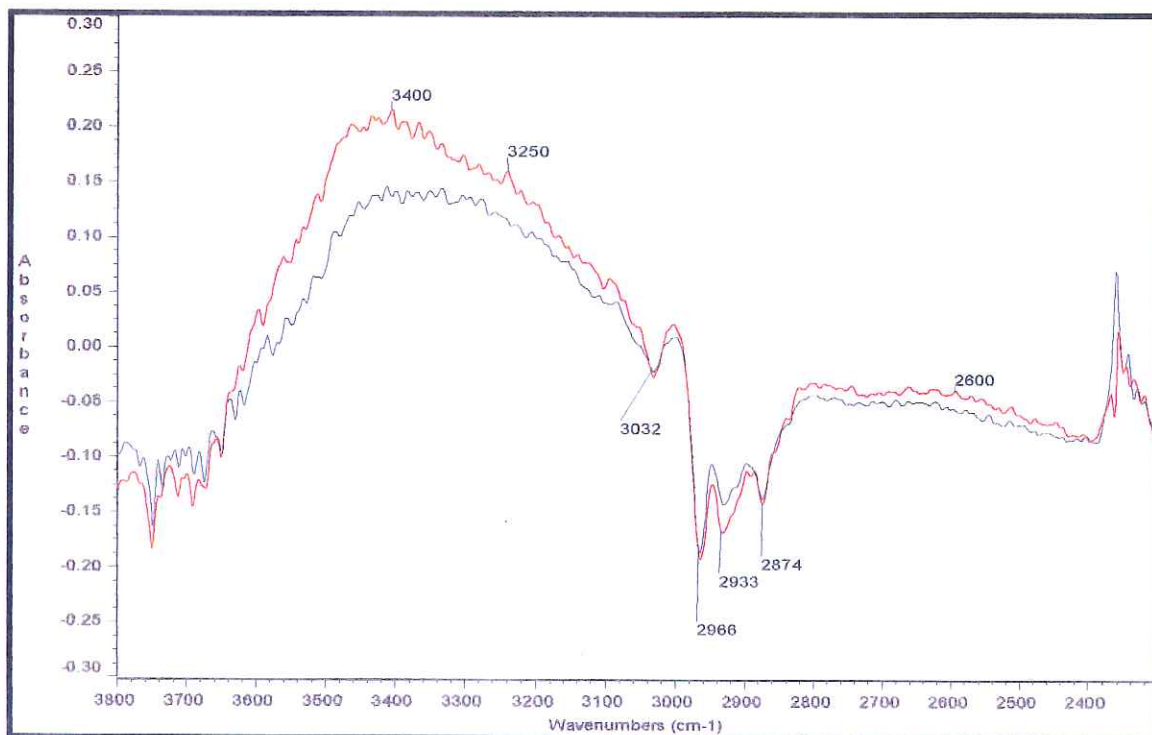


Région spectrale [3800 - 2300 cm-1]

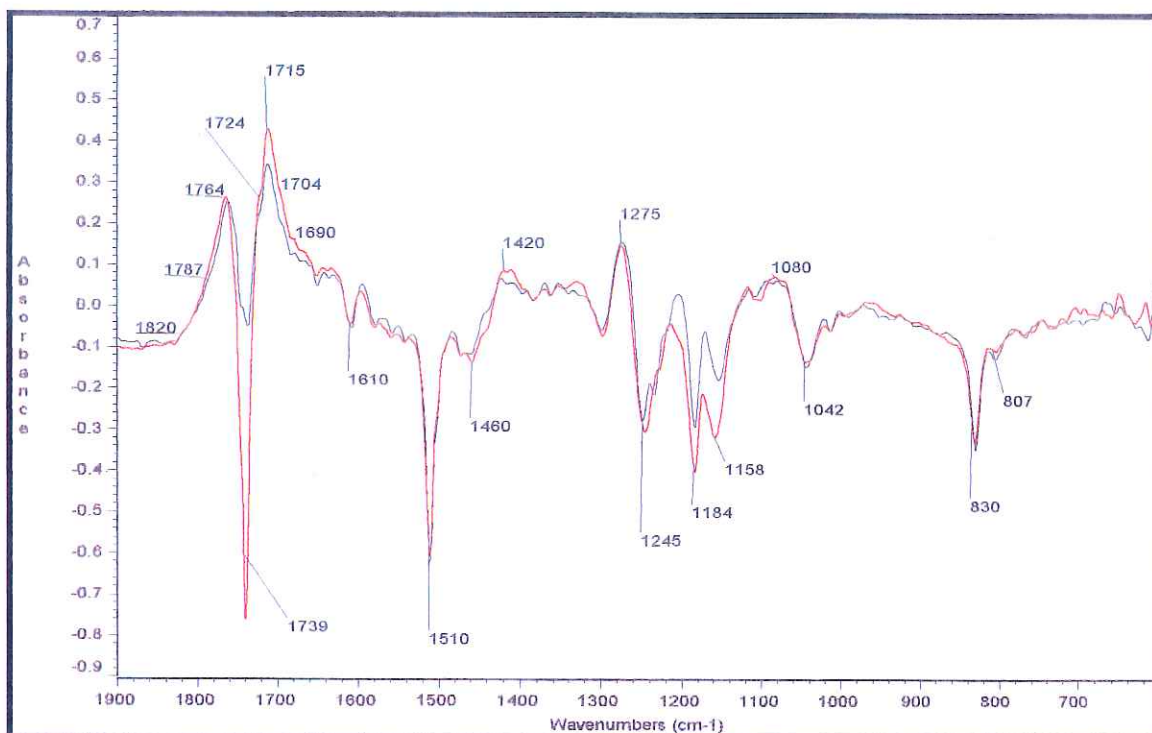


Région spectrale [1900 - 600 cm-1]

Figure 28a Superposition des spectres de différence à 50h des deux systèmes  
Système I (---) Système II (—)



Région spectrale [3800 - 2300 cm-1]



Région spectrale [1900 - 600 cm-1]

Figure 28b Superposition des spectres de différence à 240h des deux systèmes  
Système I (---) Système II (-.-)



| Groupe Structural (motif) | 30%HR                | 50%HR                      | 70%HR                | 90%HR                | 100%HR             |
|---------------------------|----------------------|----------------------------|----------------------|----------------------|--------------------|
| -CH3<br>-CH2_<br>-CH      | 1.5 10 <sup>-5</sup> | <b>2.5 10<sup>-5</sup></b> | 3.3 10 <sup>-5</sup> | 4.5 10 <sup>-5</sup> | 5 10 <sup>-5</sup> |
| -Phényl                   | 1 10 <sup>-3</sup>   | <b>2 10<sup>-3</sup></b>   | 3 10 <sup>-3</sup>   | 4 10 <sup>-3</sup>   | 5 10 <sup>-3</sup> |
| -C=O (cétone)             | 2.5 10 <sup>-2</sup> | <b>5.5 10<sup>-2</sup></b> | 1.1 10 <sup>-1</sup> | 2 10 <sup>-1</sup>   | 3 10 <sup>-1</sup> |
| -C=O<br>O (ester)         | 2.5 10 <sup>-2</sup> | <b>5 10<sup>-2</sup></b>   | 7.5 10 <sup>-2</sup> | 1.4 10 <sup>-1</sup> | 2 10 <sup>-1</sup> |
| -C-O-<br>(ether)          | 6 10 <sup>-3</sup>   | <b>1 10<sup>-2</sup></b>   | 2 10 <sup>-2</sup>   | 6 10 <sup>-2</sup>   | 1 10 <sup>-1</sup> |
| -OH<br>(alcool)           | 3.5 10 <sup>-1</sup> | <b>5 10<sup>-1</sup></b>   | 7.5 10 <sup>-1</sup> | 1.5                  | 2                  |
| -COOH<br>(acide)          | 2 10 <sup>-1</sup>   | <b>3 10<sup>-1</sup></b>   | 6 10 <sup>-1</sup>   | 1                    | 1.3                |
| -COO-<br>(carboxylate)    | 1.1                  | <b>2.1</b>                 | 4.2                  | -                    | -                  |

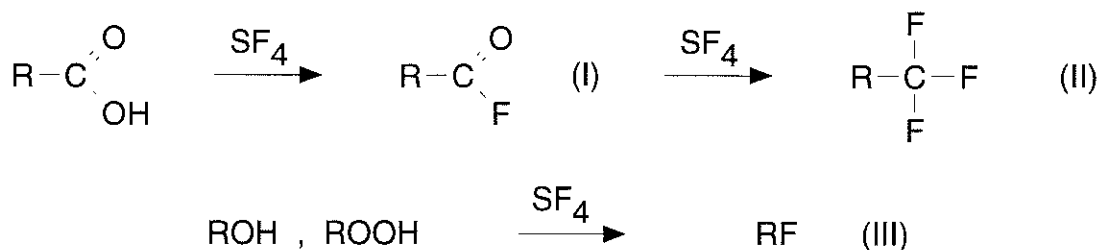
**Tableau 8** *Nombre de moles d'eau par groupe structural dans les polymères à différentes humidités à 25°C [VAN KREVELEN-76]*

Nous constatons d'après ce tableau que les groupements OH et COOH sont de loin les plus hydrophiles, et que d'autre part le motif OH (alcool) est légèrement plus hydrophile que le motif COOH (acide carboxylique). Par contre, les acides carboxyliques sont également susceptibles de se dissocier pour fournir des ions H<sup>+</sup> fortement mobiles, et des ions carboxylates COO<sup>-</sup> fortement hydrophiles!

Pour tenter d'évaluer la part respective des deux contributions (hydrophilie et aptitude à la dissociation), nous avons procédé à divers traitements chimiques spécifiques aux fonctions alcool et acide carboxylique.

## . Réaction avec SF<sub>4</sub>

Dans une matrice polymère, SF<sub>4</sub> gaz réagit sur les acides, les alcools et les hydroperoxydes selon le bilan [HEACOK-63] :



Après traitement, les bandes propres aux acides (principalement  $\nu\text{OH}$  vers 3300 cm<sup>-1</sup>,  $\delta\text{OH}$ - $\nu\text{C}=\text{O}$  bande large vers 2600 cm<sup>-1</sup>,  $\nu\text{C}=\text{O}$  bande intense vers 1710 cm<sup>-1</sup>, et  $\nu\text{C}-\text{O}$  bande forte entre 1315 et 1280 cm<sup>-1</sup>) doivent disparaître pour laisser la place aux bandes d'absorption propres aux dérivés fluorés correspondant :  $\nu\text{C}=\text{O}$  entre 1850 et 1800 cm<sup>-1</sup>. De même, les bandes propres aux alcools ou aux hydroperoxydes ( $\nu\text{OH}$  à 3400 cm<sup>-1</sup>) doivent disparaître au profit des bandes d'absorption propres aux composés monofluorés correspondant (vers 1080 cm<sup>-1</sup>).

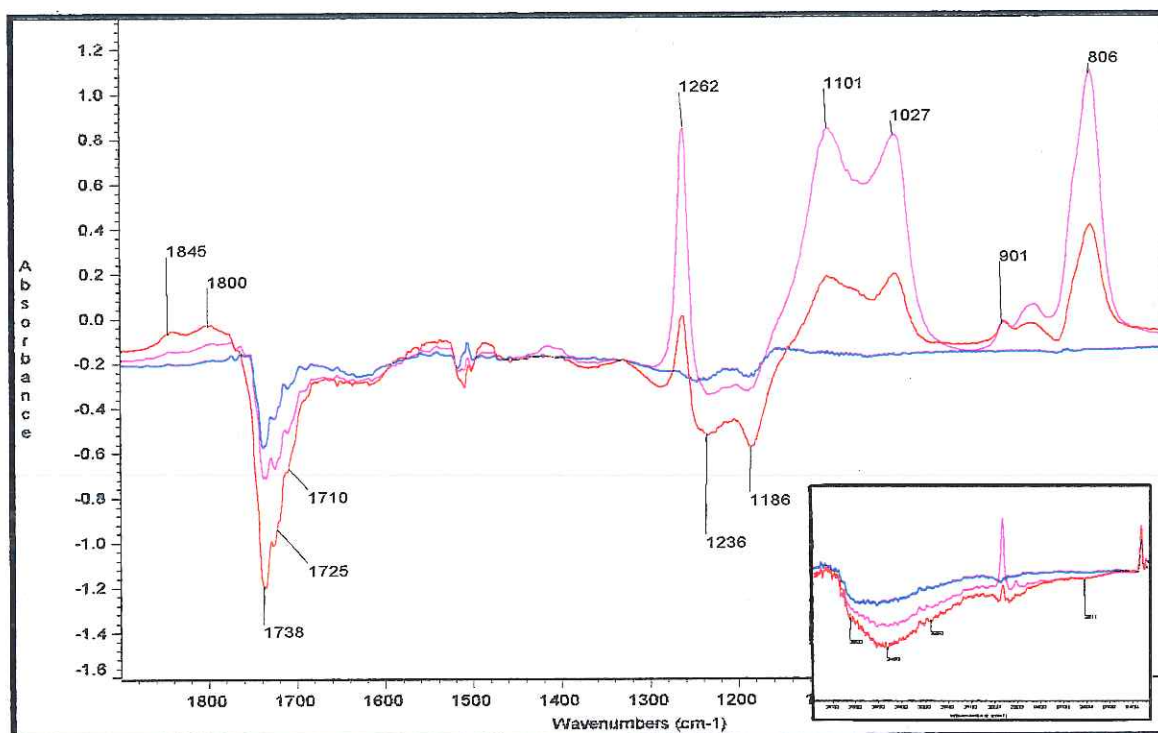
Les aldéhydes et les cétones prises à l'état pur peuvent réagir avec SF<sub>4</sub> mais au sein d'une matrice polymère, ils ne réagissent généralement pas lorsque le traitement s'effectue à température ambiante [WILHEIM-94].

Quant à une éventuelle réaction sur les esters enfin, nous avons pu vérifier qu'elle n'avait pas (ou très peu) lieu dans les conditions opératoires utilisées puisqu'au bout de 60 heures de traitement, seules de très faibles modifications sont apparues dans le cas des résines neuves qui sont très riches en esters.

Les expériences ont été réalisées au Laboratoire de Photochimie de Clermont Ferrand.

La figure 29 illustre l'évolution des modifications spectrales subies à différents temps de traitement (5 minutes, 20 heures et 60 heures) par des films vieilliss 100 heures. Les évolutions observées sont identiques pour les deux systèmes :

- diminution (incomplète) de la bande des hydroxyyles OH (3600-3000 cm<sup>-1</sup>)
- diminution complète de la bande large  $\nu\text{C}=\text{O}$ - $\delta\text{OH}$  à 2600 cm<sup>-1</sup> attribuée aux acides
- diminution importante de la bande des carbonyles  $\nu\text{C}=\text{O}$  à différents nombres d'onde : 1738 cm<sup>-1</sup>, 1725 cm<sup>-1</sup>, et 1710 cm<sup>-1</sup> (acides). Parallèlement, apparition de bandes de faible intensité à 1850 cm<sup>-1</sup> et 1800 cm<sup>-1</sup> (dérivés d'acides fluorés).
- diminution de trois bandes dans la région C-O à 1275, 1235 et 1185 cm<sup>-1</sup>
- apparition de bandes intenses à 1027 et 1101 cm<sup>-1</sup> et 1100 cm<sup>-1</sup> (produits RF) ainsi qu'à 1262 et 806 cm<sup>-1</sup> (produits RF<sub>3</sub> ou fluorures benzéniques  $\Phi\text{F}$  [LIN-VIEN-91])



**Figure 29** Spectres de différence obtenus à différents temps de traitement par SF<sub>4</sub>  
 (---) 5 minutes SF<sub>4</sub> (—) 20 heures SF<sub>4</sub> (-.-) 60 heures SF<sub>4</sub>

### . Conclusions du traitement avec SF<sub>4</sub>

La disparition de la large bande hydroxyle à 3450 cm<sup>-1</sup>, associée à l'apparition de plusieurs bandes correspondant à des produits RF dans la région 1000 à 1100 cm<sup>-1</sup> permet de conclure à la **présence d'alcools en proportions assez importantes** dans le polymère oxydé. Les produits RF paraissent assez instables puisque nous constatons une fluctuation notable des bandes correspondantes en fonction du temps (figure 29).

La diminution de la bande C=O à 1710 cm<sup>-1</sup>, associée à l'apparition de dérivés fluorés absorbant vers 1850 cm<sup>-1</sup> et 1800 cm<sup>-1</sup>, démontre la **présence d'acides carboxyliques en concentration relativement faible**. En effet, la diminution des bandes acides, aussi bien que l'augmentation des dérivés fluorés correspondent restent d'intensité assez faible. La diminution de la bande carbonyle C=O à 1738 cm<sup>-1</sup> pourrait s'expliquer par une réaction entre SF<sub>4</sub> et les fonctions ester du polymère, réaction rendue possible par sa dégradation générale.

Enfin, les bandes apparaissant à 1262 cm<sup>-1</sup> et entre 800 et 900 cm<sup>-1</sup> peuvent être attribuées à des produits RF<sub>3</sub> (ultimes dérivés des acides fluorés), ou plus probablement à des **motifs benzéniques fluorés** pouvant résulter de l'action de SF<sub>4</sub> sur des phénols.

Cependant, un traitement chimique supplémentaire nous a semblé nécessaire pour confirmer ou infirmer ces conclusions.

## . Réaction avec NH<sub>3</sub> puis HCL

NH<sub>3</sub> réagit sur les acides carboxyliques selon une réaction, acide base classique pour former les ions ammonium et carboxylates correspondant :



Cette réaction doit donc provoquer la disparition des bandes caractéristiques des acides (3300 cm<sup>-1</sup>, 2500 cm<sup>-1</sup> et 1700 cm<sup>-1</sup>) et l'apparition des bandes propres aux ions ammonium (ν<sub>CH</sub> vers 3200 cm<sup>-1</sup>) et carboxylate (ν<sub>C=O</sub> asymétrique entre 1550 cm<sup>-1</sup> et 1600 cm<sup>-1</sup> ainsi qu'une bande symétrique entre 1300 cm<sup>-1</sup> et 1400 cm<sup>-1</sup>) [WILHEIM-94].

NH<sub>3</sub> peut également réagir sur les **peresters ou les anhydrides** pour former des amides dont l'absorption se manifeste vers 1665 cm<sup>-1</sup> [RIVATON-93]<sub>3</sub> :

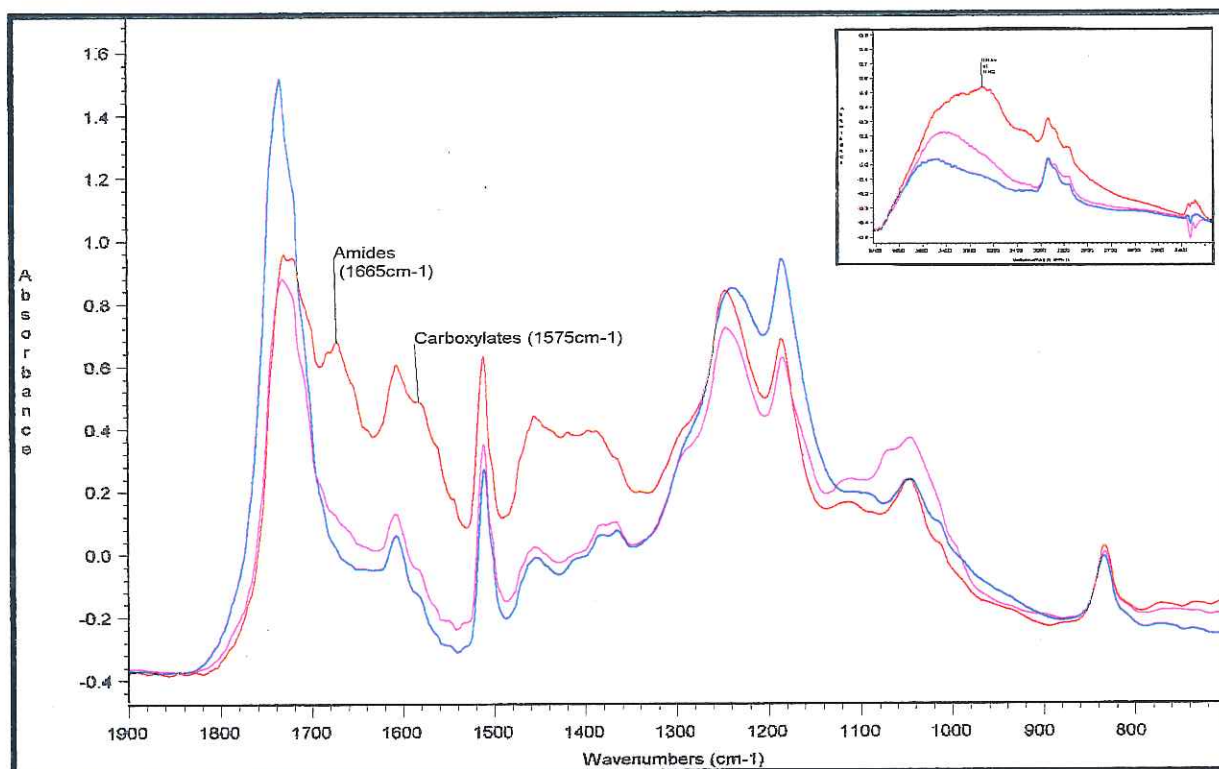


Par contre, à l'état gazeux, **NH<sub>3</sub> ne réagit pas sur les alcools**, pas plus que sur les aldéhydes ou les cétones. Moyennant des conditions opératoires douces, il ne réagit pas non plus sur les esters, ce que nous avons pu vérifier en traitant des films neufs.

Enfin, si l'on effectue un "retour acide" par HCL (vapeurs) les ions carboxylates reforment immédiatement l'acide carboxylique [LACOSTE-92], [RIVATON-93]<sub>3</sub>.

L'influence d'un traitement par des vapeurs de NH<sub>3</sub> (20 heures) sur un film vieilli 100 heures est présentée figure 30. L'influence du traitement par des vapeurs de HCL (3 heures), suivi d'un rinçage à l'eau distillée, et d'un séchage à vide est présentée sur la même figure. Nous avons pu constater que la réaction avec NH<sub>3</sub> était rapide (forte évolution dès 15 minutes de traitement) mais qu'elle se prolongeait dans le temps, probablement pour des raisons de diffusion du réactif. Les évolutions significatives observées sont les suivantes:

1. L'action de NH<sub>3</sub> se traduit par une diminution générale de l'intensité du spectre attribuable à une brutale augmentation de l'absorption générale du film. Pour obtenir la superposition d'une bande de référence inchangée par ce traitement (bande C=C à 1510 cm<sup>-1</sup>), nous avons dû multiplier le spectre obtenu après traitement par un facteur 1.4, ce qui est considérable. Par comparaison de ce spectre compensé avec le spectre du film vieilli (avant traitement NH<sub>3</sub>), nous pouvons constater une diminution importante de l'absorbance dans les régions C=O et C-O, au profit de l'apparition de bandes caractéristiques d'amides (à 1665 cm<sup>-1</sup>) et de carboxylates (à 1575 cm<sup>-1</sup>). Parallèlement, nous constatons une augmentation d'absorbance vers 3200 cm<sup>-1</sup> attribuable à la vibration ν<sub>NH</sub> des ions NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ou des amides NH<sub>2</sub>.
2. Le traitement par des vapeurs acides d'HCL, suivi d'un rinçage à l'eau distillée a pour effet de faire disparaître les bandes à 1575 cm<sup>-1</sup> (carboxylates) et 1665 cm<sup>-1</sup> (amides), ainsi que l'effet de soulèvement du spectre observé après traitement NH<sub>3</sub>.



**Figure 30 Traitements NH3 et HCL**

**Légende:** Spectres IR du Système II irradié 100h (---) puis traité 20h par NH3 (---) retour acide par HCL suivi d'un rinçage à l'eau distillée (---)

### . Conclusions du traitement NH3, HCL

L'évolution observée par action de NH3 a permis de confirmer la présence d'acides carboxyliques - en faible quantité - par la formation d'une bande caractéristique des ions carboxylates conjuguée à la disparition de l'épaulement vers 1710 cm<sup>-1</sup>.

Par contre, le traitement par NH3 entraîne une diminution de presque toutes les bandes du spectre initial du film vieilli. Ce phénomène peut être attribué à la formation d'une couche superficielle fortement absorbante, résultant de la réaction de NH3 avec les produits de dégradation présents en forte concentration en surface. Le traitement par HCL, suivi d'un lavage à l'eau distillée, restituerait donc une surface neutralisée puis lavée de cette fine couche fortement dégradée et attaquée par NH3. L'intensité du spectre correspondant est donc comparable à celle du spectre avant traitement NH3, moins les bandes correspondant aux produits qui ont réagi puis ont été lavés par l'eau distillée.

### . Traitement par KOH en solution

Afin de vérifier les interprétations précédentes fondées sur l'existence d'une couche superficielle très fortement dégradée (à la surface de films de 15 microns!), nous avons réalisé un traitement par KOH en solution dans du méthanol (10<sup>-2</sup> M) pendant 15 heures, sur des échantillons massifs, vieillis 500h sous UV. Des observations au Microscope Electronique à



Balayage associées à des microanalyses X des surfaces traitées par cette solution, ou simplement trempées dans du méthanol pur, ont permis de constater les effets suivants:

- par simple lavage dans le méthanol, les surfaces des échantillons préalablement vieillis 500h sous UV restent très fortement oxydées (rapport Oxygène sur Carbone élevé), et présentent un aspect très crevassé témoin de l'existence d'une couche très dégradée en surface (figure 31a).
- par traitement 15h dans une solution de KOH  $10^{-2}$  M dans du méthanol, les échantillons présentent une surface totalement "renovée", c'est à dire avec un rapport O/C de l'ordre de celui d'une éprouvette neuve, et un aspect de surface très homogène d'où toutes les crevasses semblent avoir disparu (figure 31b).

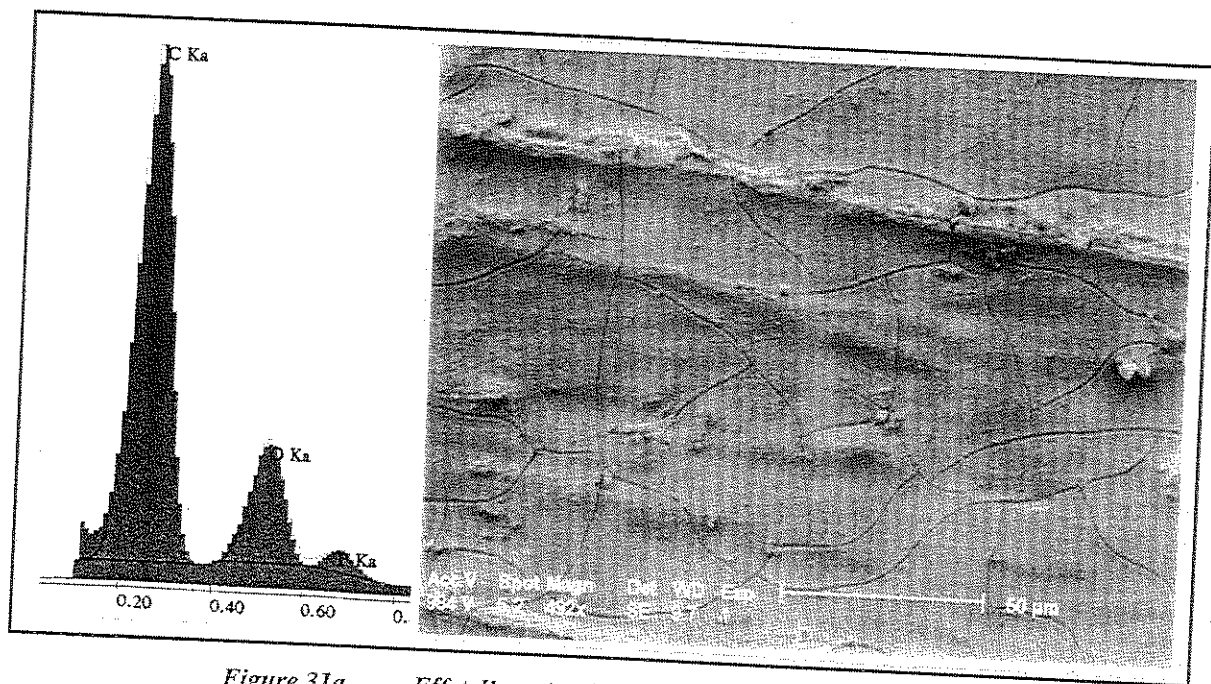


Figure 31a Effet d'un simple trempage dans du méthanol pur

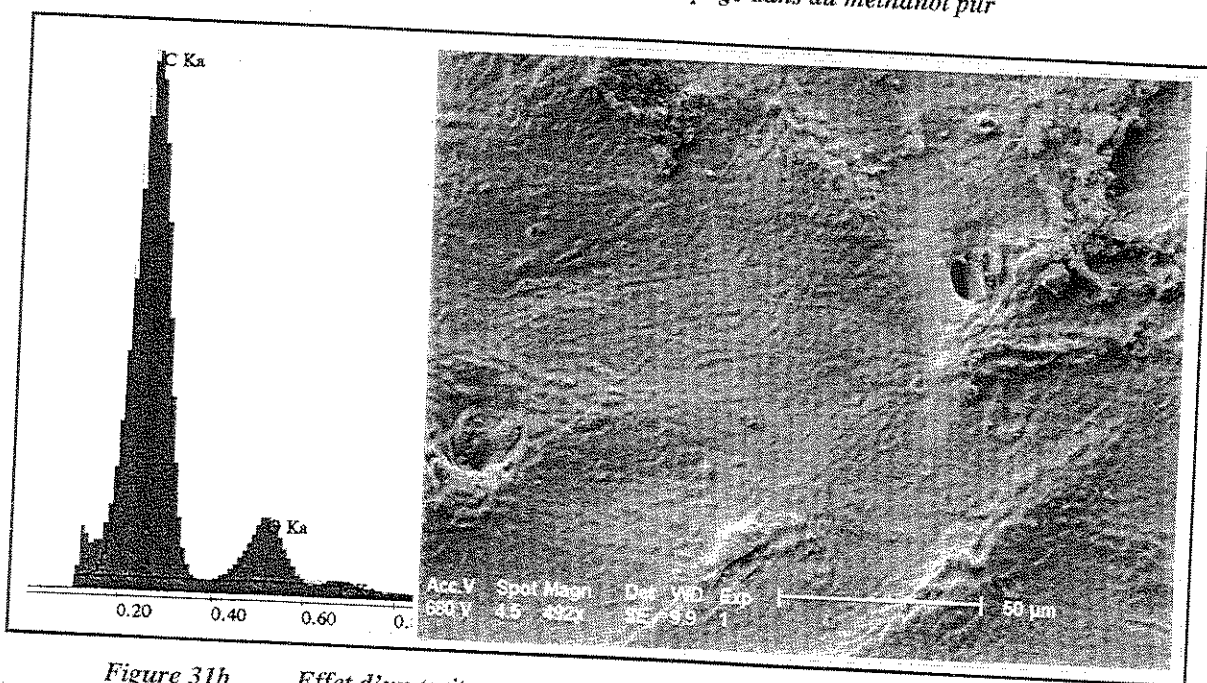


Figure 31b Effet d'un traitement par KOH en solution dans du méthanol ( $10^{-2}$  M)

### . Traitement NaCl

Compte tenu de l'action relativement "décapante" du traitement par NH<sub>3</sub>, et de sa faiblesse en milieu aqueux - de favoriser l'hydrolyse des esters par catalyse basique, nous avons mis en oeuvre un dernier traitement chimique destiné à prouver définitivement la présence d'acides carboxyliques dans nos systèmes bisphénoliques photo-oxydés. En effet, si NaCl - en tant que sel en solution - provoque des modifications structurales, c'est nécessairement par échange ionique avec des ions de la matrice, que les acides carboxyliques sont capables de fournir selon la réaction :



Bien entendu, la production d'acide chlorhydrique HCl est ensuite susceptible de réagir à son tour, mais sa présence nécessite un échange préalable entre les Na<sup>+</sup> et les H<sup>+</sup> provenant du polymère oxydé.

L'évolution IR provoquée par un traitement en solution de NaCl 0.1N suivi d'un rinçage à l'eau distillée est présentée figure 32. Les évolutions significatives sont :

- une diminution des carbonyles à 1750 cm<sup>-1</sup>, 1730 cm<sup>-1</sup> et 1710 cm<sup>-1</sup>
- l'apparition de deux bandes attribuables aux carboxylates (vibration anti-symétrique COO<sup>-</sup> à 1575 cm<sup>-1</sup> et vibration symétrique COO<sup>-</sup> à 1410 cm<sup>-1</sup> [LIN VIEN-91])
- une augmentation des hydroxyles (à 3380 cm<sup>-1</sup>), qui persiste malgré un séchage sous vide prolongé.

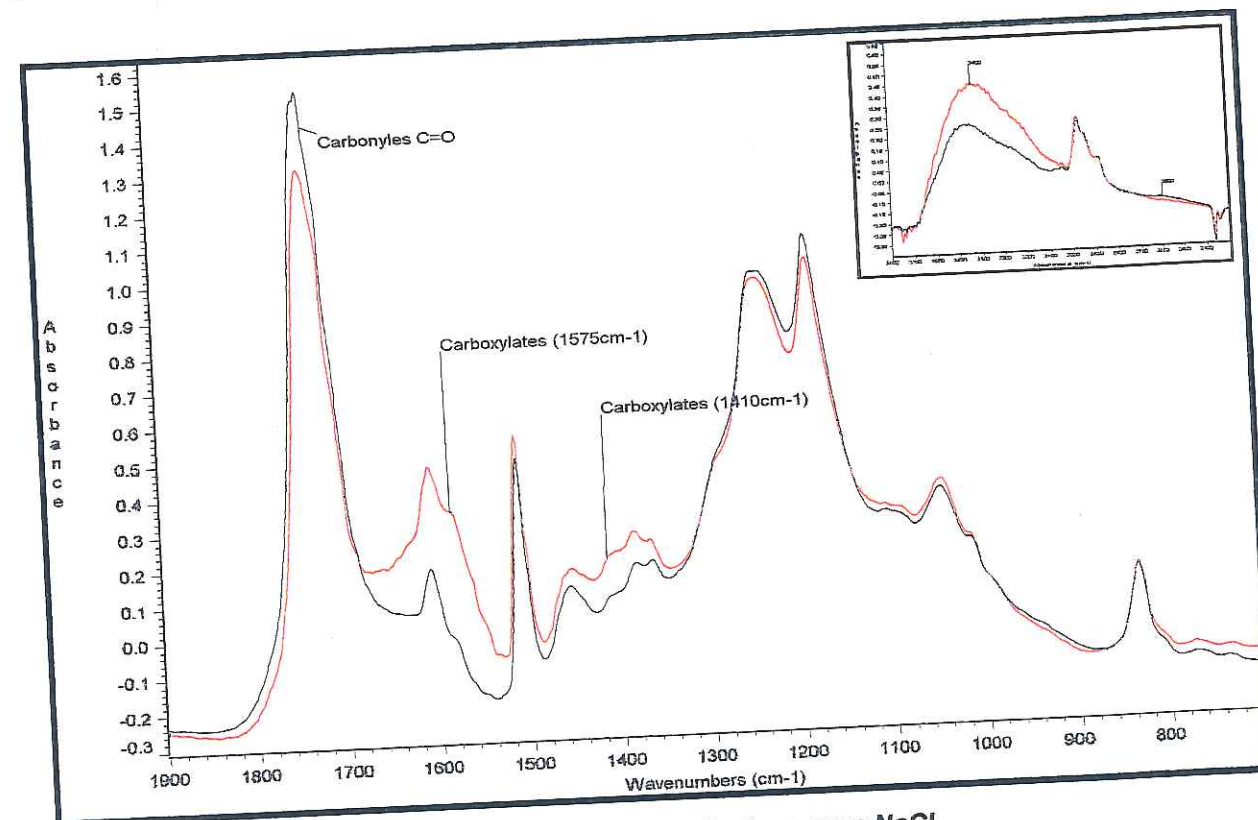


Figure 32 Echange ionique avec NaCl  
Système II irradié 100h (---) et traité 24h dans NaCl 0.1N (....)

## . Conclusions du traitement par NaCl

Malgré une évolution IR difficile à interpréter dans sa totalité (diminution des carbonyles à 1750 cm<sup>-1</sup>, à 1730 cm<sup>-1</sup> et augmentation des hydroxyles), la conclusion majeure est que nous confirmons définitivement la présence d'acides carboxyliques dans le polymère oxydé. En effet, l'apparition des deux bandes caractéristiques des ions carboxylates, associée à la disparition de la bande acide carboxylique à 1710 cm<sup>-1</sup> obtenue par simple échange ionique en sont l'ultime preuve.

## . Analyse par ATR

L'évolution des spectres IR réalisés par transmission sur films minces à différents temps d'irradiation a permis d'identifier certains produits notamment les plus hydrophiles comme les acides ou les alcools. Cependant, les spectres réalisés en transmission ne suffisent pas à distinguer la composition chimique de surface qui peut être légèrement différente de celle du reste de l'échantillon, même s'il s'agit d'un film de 15 microns.

Afin d'évaluer cette différence de composition chimique, tant qualitative (nature des produits) que quantitative (concentration), nous avons procédé à une analyse par microscopie ATR (Réflexion Totale Atténuée) dont le principe est présenté en B-2. Cette technique permet l'acquisition d'un spectre par réflexion sur la surface; ce spectre traduit la structure chimique des premiers microns.

Les spectres obtenus par ATR sur un film de 50 microns neuf puis irradié 160h sont présentés figure 33 en superposition. Le spectre réalisé sur le film vieilli a été multiplié par un facteur 1,5.

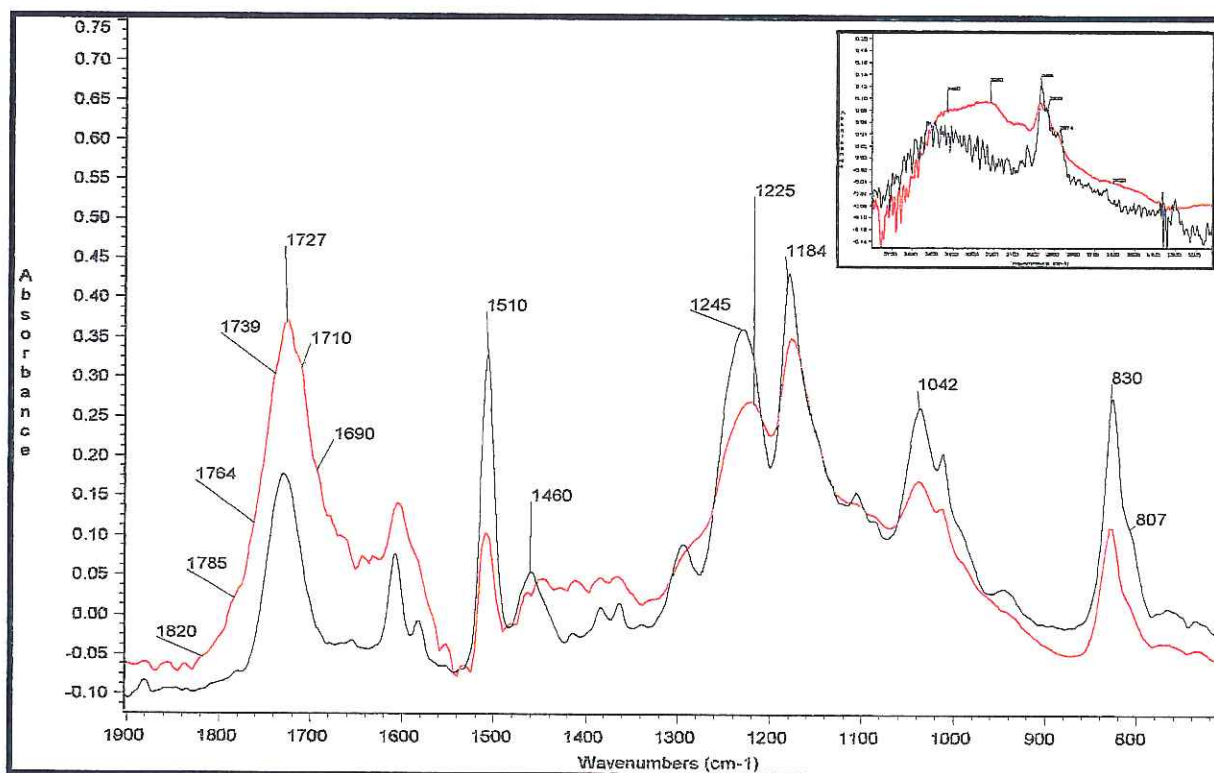


Figure 33 Spectres ATR du film neuf (---), puis irradié 160 heures (---) (Système I)



Les observations majeures sont les suivantes:

1. Le spectre ATR du film vieilli témoigne par rapport au spectre ATR du film neuf d'une diminution générale de toutes les bandes initiales qui témoigne d'une forte dégradation physique du polymère en surface (augmentation de rugosité, fissuration, ...) responsable de l'opacification du film. Malgré une multiplication par un facteur 1.5 du spectre obtenu sur le film vieilli (figure 33), nous constatons les évolutions suivantes par rapport à celui obtenu sur le film neuf :

- la très forte diminution des bandes aromatiques (C=C à 1510 cm<sup>-1</sup>, C-H à 830 cm<sup>-1</sup>), la forte diminution des bandes éther aromatique (Φ-C-O à 1245 cm<sup>-1</sup>) et éther aliphatique (1042 cm<sup>-1</sup>) au profit d'un élargissement de ces bandes
- la forte diminution également des aliphatiques (-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> à 1184 cm<sup>-1</sup>, CH<sub>3</sub> et CH<sub>2</sub> à 2966 cm<sup>-1</sup>, 2933 cm<sup>-1</sup> et 2974 cm<sup>-1</sup>).

2. Parallèlement à la diminution générale de toutes les bandes initiales du polymère, nous constatons la présence de bandes d'oxydation particulièrement fortes :

- la bande d'absorption C=O est intense, et fortement décalée vers les faibles nombres d'onde (maximum à 1727cm<sup>-1</sup> avec épaulements importants à 1710 et 1690 cm<sup>-1</sup>), indiquant une concentration en produits acides importante. Par ailleurs, on retrouve les épaulements secondaires déjà observés en transmission à 1820 cm<sup>-1</sup>, 1787 cm<sup>-1</sup>, 1764 cm<sup>-1</sup>, et 1724 cm<sup>-1</sup>.
- dans la région des hydroxyles, outre une bande très large avec un maximum à 3450 cm<sup>-1</sup> (attribué aux alcools aliphatiques), nous constatons la présence d'une bande de forte intensité présentant un maximum à 3250cm<sup>-1</sup>. Il est fortement probable que cette bande corresponde à des produits phénoliques qui sont des photoproduits classiques des polymères aromatiques. Par ailleurs, nous constatons l'importance de l'intensité de la large bande des OH acides à 2600 cm<sup>-1</sup> qui confirme la présence d'acides en concentration importante en surface.
- dans la région des C-O, nous constatons l'émergence de deux épaulements forts à 1225 cm<sup>-1</sup> (attribuable aux phénols) et à 1180 cm<sup>-1</sup> (attribuable à des alcools aliphatiques) ainsi qu'à l'augmentation de l'absorbance vers 1275 cm<sup>-1</sup> (attribuable aux acides carboxyliques) [LIN VIEN-91].

### **. Conclusions sur les produits formés**

A partir de l'analyse de l'ensemble des spectres IR obtenus par transmission sur les deux systèmes photovieillis puis traités par différents réactifs spécifiques, et de la comparaison entre spectres obtenus par transmission et par réflexion sur des films vieillis, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

1. Les photoproduits issus de la dégradation sont similaires et de répartition analogue pour les deux systèmes bisphénoliques étudiés. En effet, les bandes nouvelles qui se forment dans les deux cas apparaissent en même temps, et aux mêmes nombres d'onde dans les deux cas. En outre, les réactifs chimiques ont tous eu le même effet sur les deux systèmes photo-oxydés.

2. Concernant les photoproduits hydrophiles, il semble que trois produits majoritaires soient présents dans la matrice oxydée :

- **des alcools tertiaires** auxquels on peut attribuer la bande à 3450  $\text{cm}^{-1}$  ainsi que la bande C-O correspondante à 1180  $\text{cm}^{-1}$  et les diverses absorptions vers 1000  $\text{cm}^{-1}$
- **des phénols** auxquels on peut attribuer les bandes d'absorption intenses à 3300  $\text{cm}^{-1}$  (OH), 1225  $\text{cm}^{-1}$  (C-C-O), et 1420  $\text{cm}^{-1}$  (C-OH) [LIN-VIEN-91]
- **des acides carboxyliques** auxquels on peut attribuer les bandes C=O à 1715 et 1704  $\text{cm}^{-1}$  ainsi que la bande C-O à 1275  $\text{cm}^{-1}$ , la large bande hydroxyle entre 2600  $\text{cm}^{-1}$  et 2900  $\text{cm}^{-1}$ , et la bande d'absorption vers 950  $\text{cm}^{-1}$  (interaction OH -O)

En s'appuyant sur les attributions proposées ci-dessus, et compte tenu des évolutions constatées plus haut (figures 25 et 26), les alcools aliphatiques et les phénols se forment dès le début de la dégradation et continuent à se former jusqu'à un temps d'irradiation d'environ 150 heures. Au delà de ce temps, les alcools aliphatiques cessent de se former alors que les phénols continuent de croître. Les acides carboxyliques quant à eux sont concentrés essentiellement en surface (ce qui explique les faibles concentrations apparentes observées par transmission), et se formeraient régulièrement depuis le début de la dégradation.

3. Concernant les autres produits, moins hydrophiles, nous pouvons soupçonner la présence de cétones saturées (1724  $\text{cm}^{-1}$ ), et de cétones conjuguées (1690  $\text{cm}^{-1}$ ) ainsi que des lactones à 1764  $\text{cm}^{-1}$ . En outre, une petite quantité d'anhydrides a été repérée vers 1787 et 1820  $\text{cm}^{-1}$  mais en concentrations relativement faibles.

4. La dégradation en profondeur - même sur des films minces de 15 microns - est très hétérogène : la différence nette entre des spectres obtenus par réflexion et par transmission, l'effet décapant de certains traitements chimiques, et les observations par microscopie électronique à balayage (figure 31b) suggèrent l'existence d'une couche fine très fortement dégradée en surface.

### I-1-3 Epaisseur de la dégradation

La photodégradation des polymères conduit très souvent à une dégradation hétérogène du matériau pour plusieurs raisons :

- si le matériau absorbe les UV, seule la zone où les UV arrivent sera affectée par la dégradation; le reste du volume du matériau restera vierge de toute dégradation puisque les UV sont arrêtés par les premières couches de polymère.
- si le matériau n'absorbe pas, ou très peu, une seconde cause importante d'hétérogénéité de la dégradation consiste en la limitation de l'oxydation par diffusion de l'oxygène. En effet, la diffusion de l'oxygène étant un phénomène très lent dans les solides, l'oxygène consommé par la dégradation oxydative n'est pas renouvelé assez vite dans l'épaisseur du matériau pour assurer une dégradation homogène dans l'épaisseur. Le profil d'oxydation qui en résulte est tout simplement régi par la diffusion de l'oxygène au sein de la matrice. C'est pour éviter ce phénomène que l'on choisit généralement de travailler sur des films de manière à ce que l'oxygène soit en permanence à sa concentration d'équilibre.

- si les produits issus de la dégradation absorbent les UV, une troisième source d'hétérogénéité consiste en la formation progressive d'un "écran absorbant" qui peut protéger le reste du matériau de l'action des UV.

Dans ce paragraphe, nous allons rechercher dans un premier temps l'épaisseur maximale de la dégradation atteinte sur des éprouvettes épaisses. Puis nous analyserons l'influence de l'épaisseur de films sur leur évolution en IR. Enfin, nous comparerons les spectres obtenus par transmission et par réflexion sur un même film afin d'évaluer l'épaisseur de la couche fortement dégradée en surface dont la présence a été révélée par les traitements chimiques précédents.

### . Cartographie IRTF

Dans le but de déterminer la profondeur maximale de la dégradation d'éprouvettes épaisses (utilisées pour les mesures de propriétés électriques de surface), nous avons réalisé une cartographie IRTF sur une coupe prélevée transversalement dans un barreau massif après une exposition aux UV d'environ 200 heures (figure 34). Le déplacement minimum permis par la table micrométrique étant de vingt microns, la résolution spatiale est supérieure ou égale à vingt microns. La bande d'absorption choisie pour effectuer la cartographie est celle des hydroxyles à 3500  $\text{cm}^{-1}$  qui apparaissent au cours de l'oxydation. Pour des raisons de « quantité de matière analysée » (notamment dans le cas du premier spectre qui est « à cheval » entre le vide et le bord du film), la bande à 1610  $\text{cm}^{-1}$  a été prise pour référence.

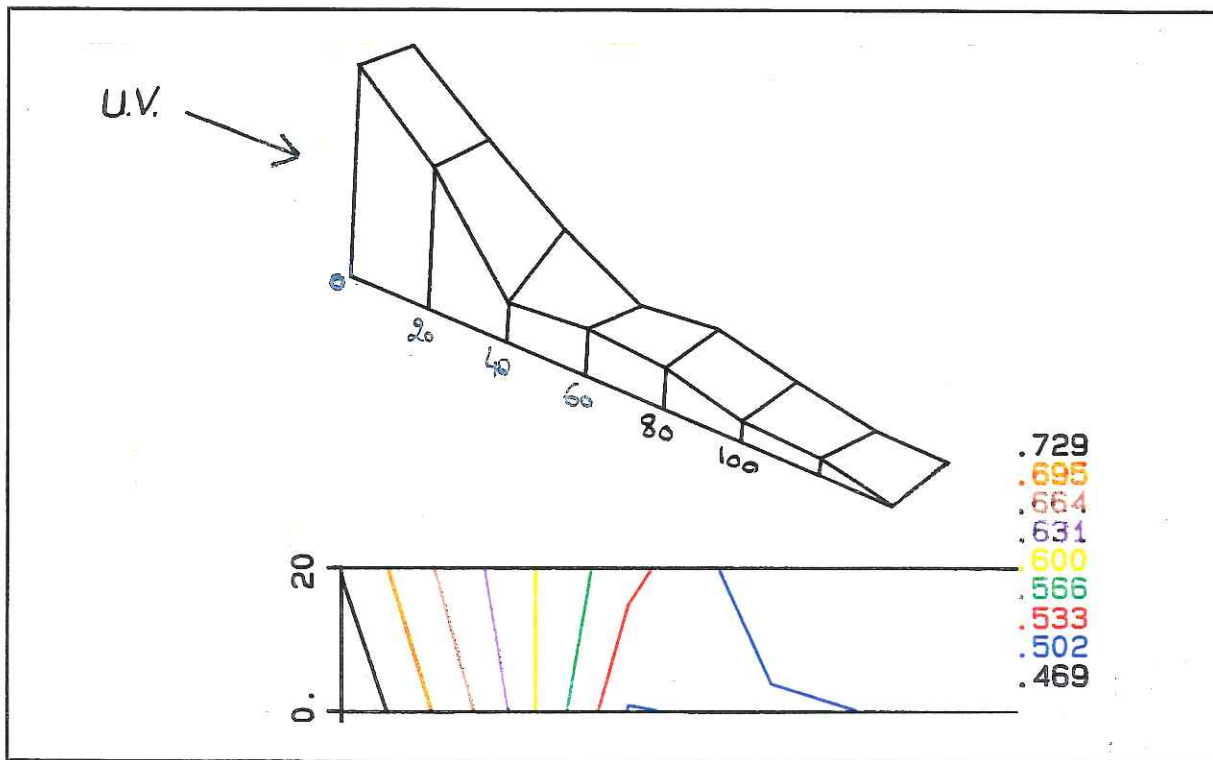
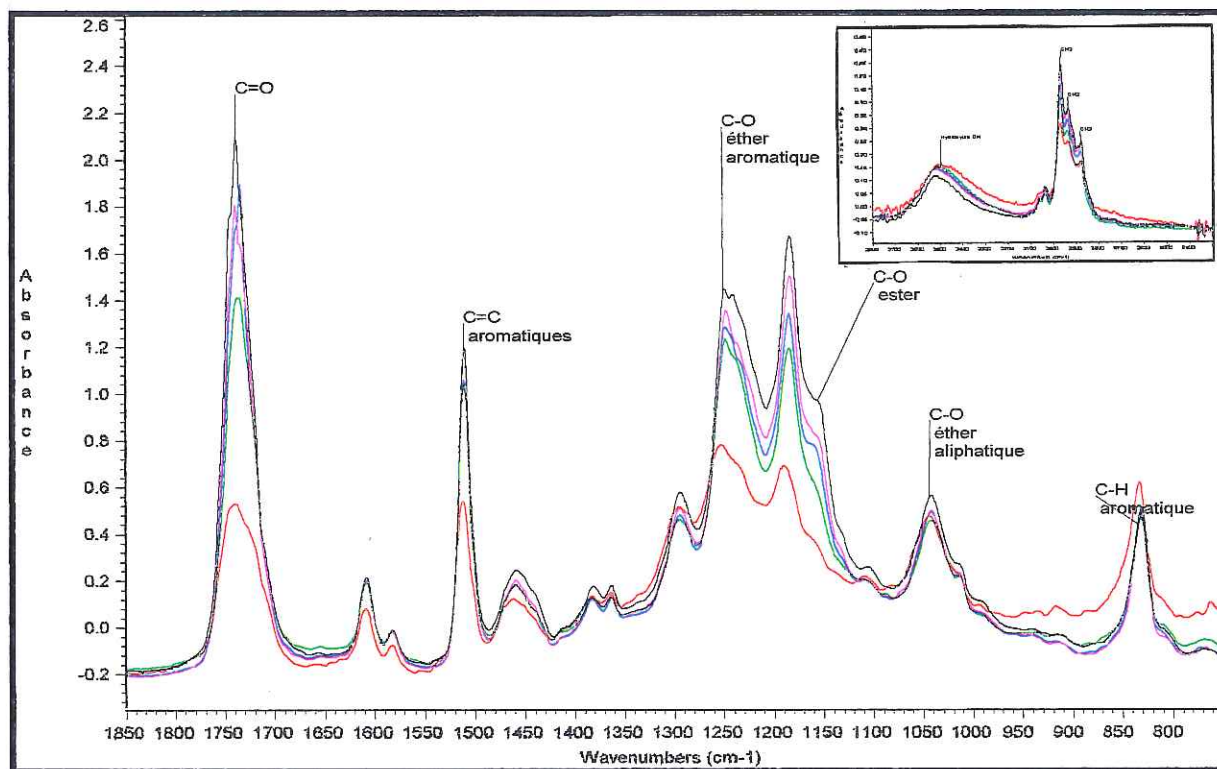


Figure 34 Détermination de l'épaisseur dégradée par cartographie IRTF

Nous constatons que la première couche (de 0 à 20 microns) est très fortement dégradée (le spectre a été multiplié par 1.5) par rapport aux couches plus profondes. Cependant, les spectres obtenus jusqu'à 80 microns témoignent encore de la présence d'une oxydation certes plus faible, mais néanmoins très nette (figure 35).



**Figure 35** Spectres successifs correspondant à différentes couches dans l'épaisseur 0 à 20 μ (---) 20 à 40 μ (---) 40 à 60 μ (---) 60 à 80 μ (---) 180 à 200 μ (---)

Il semblerait donc que la dégradation soit répartie principalement dans une couche superficielle très fortement dégradée et d'épaisseur inférieure à 20 microns, qui serait suivie d'une couche d'oxydation moins développée mais sur une épaisseur plus importante, pouvant atteindre la centaine de microns.

### . Influence de l'épaisseur du film

Pour déterminer l'influence de l'épaisseur de nos films sur la dégradation, nous avons entrepris la dégradation en parallèle de films d'épaisseur respective 15, 20 et 30 microns. Les résultats obtenus en suivant l'évolution de la bande des hydroxyles sont présentés figure 36. Dans les trois cas, l'augmentation de l'absorbance des hydroxyles A(OH) suit dans un premier temps (de 0 à 100 heures) une loi pratiquement linéaire en fonction du temps d'irradiation, suivie dans un deuxième temps d'un ralentissement (à partir de 100 heures) de la cinétique. L'effet de l'épaisseur apparaît relativement faiblement dans la première période; il semble un peu plus marqué dans la seconde.

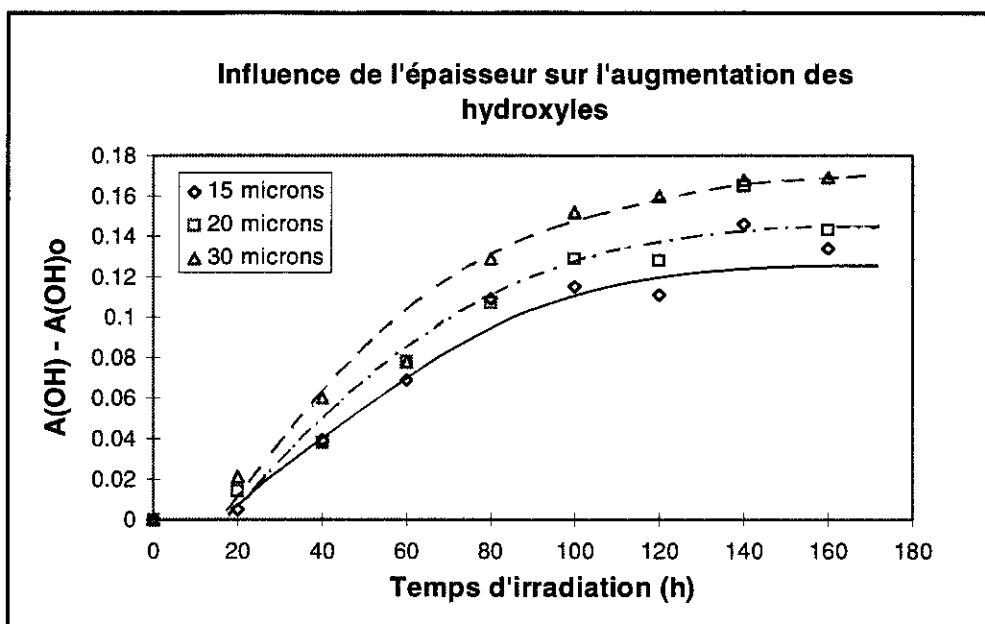


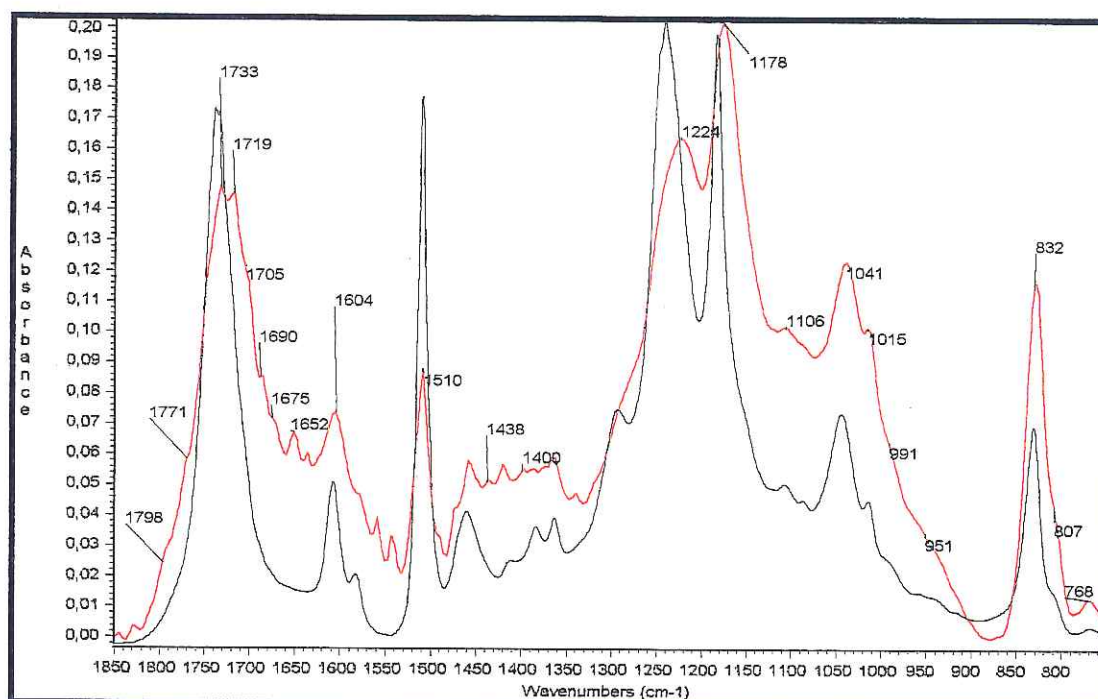
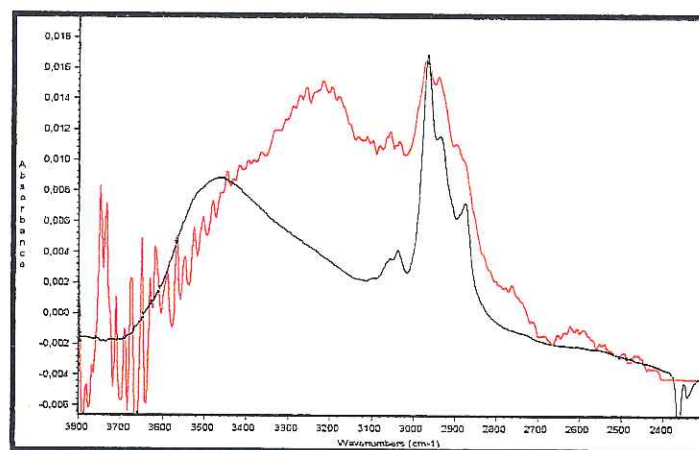
Figure 36 Influence de l'épaisseur sur l'évolution des hydroxyles

Ces constatations paraissent cohérentes et complémentaires par rapport aux observations faites à partir de la cartographie IR: il apparaît que dans un premier temps (de 0 à 100 heures d'irradiation), la dégradation concerne une couche superficielle qui se dégrade très rapidement, masquant de ce fait la lente dégradation de volume qui affecte toute l'épaisseur des films et qui se déroule simultanément. Le passage à la seconde phase -pouvant correspondre à une modification du régime de dégradation de la surface- intervient donc logiquement au même instant de dégradation quelque soit l'épaisseur du film (entre 80 et 100 heures). Par contre, la quantité d'hydroxyles formés en fonction du temps dans la seconde phase -plus représentative de la dégradation du volume- est quant à elle une fonction croissante de l'épaisseur des films.

#### . Comparaison de spectres obtenus par transmission et par réflexion ATR

La suite de notre étude est fortement basée sur le suivi en parallèle des modifications chimiques de la surface avec les modifications des propriétés électriques de surface. Afin de mesurer l'erreur effectuée en faisant l'hypothèse que nos films de 10 microns (analysés en transmission) sont représentatifs de la dégradation de la surface, nous avons procédé à une analyse par transmission et par réflexion ATR sur l'un de ces films avant et après vieillissement (figure 37).





**Figure 37** Superposition de spectres IR obtenus sur un même film irradié par transmission (---) par réflexion ATR (---)

La différence flagrante constatée entre les deux spectres nous permet d'avancer que nous sommes en présence d'un effet d'écran particulièrement prononcé, à l'origine d'une épaisseur de dégradation particulièrement fine de l'ordre du micron. Cette observation confirme l'interprétation sur l'influence de l'épaisseur faite au paragraphe précédent.

Par la suite, il conviendra donc de garder en mémoire le fait que **la plupart des produits de dégradation sont concentrés à la surface dans une couche dont l'épaisseur n'excède pas quelques microns**. Cependant, la cartographie IRTF a montré que la dégradation se poursuivait plus lentement mais indéniablement à des profondeurs nettement plus importantes, de l'ordre de plusieurs dizaines de microns. Ce dernier point est confirmé par le fait que tous les films finissent par tomber en poussière au terme d'une dégradation suffisamment poussée.

#### I-1-4 Cinétique

Il est difficile de parler de cinétique lorsque l'on est en présence de nombreuses réactions concurrentes comme c'est pratiquement toujours le cas en dégradation. Lorsqu'il s'agit en plus d'une dégradation hétérogène (répartie différemment dans l'épaisseur du matériau), le problème se complique encore davantage.

Cependant, le suivi cinétique de l'absorbance de certaines bandes d'absorption en fonction du temps d'irradiation peut apporter des informations complémentaires intéressantes au reste de l'investigation, notamment sur deux points :

- l'intérêt pour l'étude mécanistique de connaître la spécificité de l'attaque des UV sur telle ou telle fonction chimique particulière par rapport à d'autres
- l'intérêt pour l'étude ultérieure des relations structure/propriété en fonction du temps de vieillissement pour connaître la corrélation entre la cinétique de formation de certains produits avec celle de l'évolution des propriétés électriques.

Dans le but d'évaluer la cinétique de dégradation du motif régulier du réseau, et de celle de l'apparition simultanée de produits hydrophiles en surface, nous avons représenté l'évolution de quatre bandes caractéristiques respectivement :

- de la disparition des CH aromatiques à 830 cm<sup>-1</sup> (figure 38a)
- de la disparition des aliphatiques CH<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub> à 2933 et 2967 cm<sup>-1</sup> (figures 38b et 38c)
- de l'augmentation des hydroxyles OH à 3450 cm<sup>-1</sup> (figure 38d)

Ces bandes d'absorption semblent dans notre cas assez bien adaptées du fait de leur position isolée dans le spectre. En effet, ces bandes sont les seules bandes d'absorption évoluant avec la dégradation qui ne soient pas "noyées" au milieu d'autres bandes de la résine susceptible d'évoluer aussi et de gêner l'analyse. Les films utilisés pour ces mesures, pour les deux systèmes bisphénoliques étudiés, font la même épaisseur, de l'ordre de 10 microns; ainsi, les absorbances mesurées sont représentatives de la concentration des produits correspondants.

##### . Cas des aromatiques

Les CH aromatiques correspondent à des motifs qui disparaissent au cours de la dégradation, et peuvent donc témoigner de l'attaque progressive du polymère en fonction du temps.

Dans le cas du système I, la figure 38a permet de constater qu'entre 0 et 200 heures, l'absorbance correspondant à ces motifs diminue exponentiellement avec le temps ce qui est représentatif d'une cinétique apparente de dégradation du premier ordre :

$$A = A_0 \cdot \exp(-kt), \quad \text{avec } k = -0,0025 \text{h}^{-1} = 4,16 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

où A = absorbance = ε.c.l, si ε est le coefficient d'absorption molaire en l.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>, c la concentration en mol.l<sup>-1</sup>, et l l'épaisseur du film en cm.

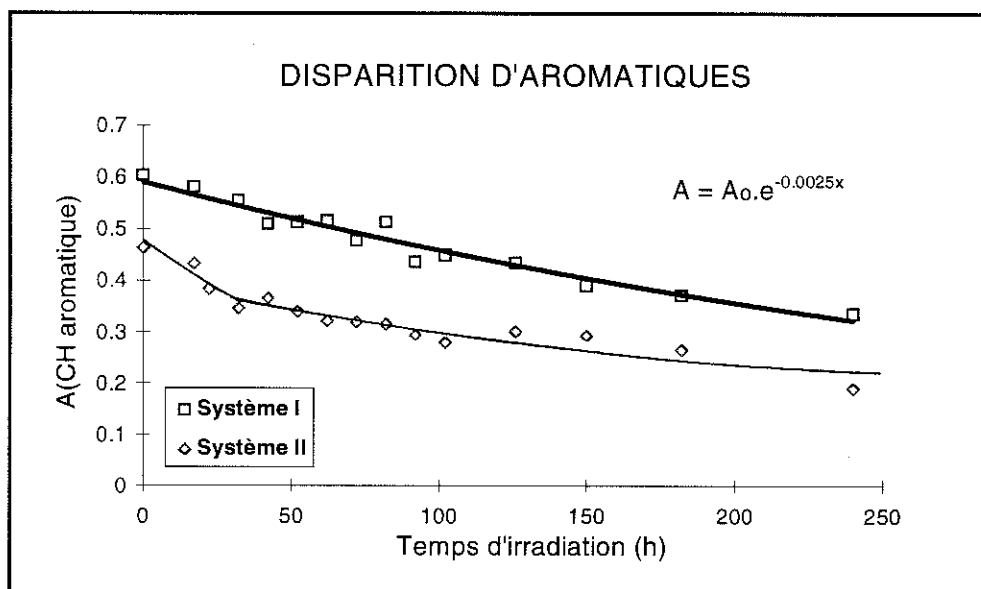


Figure 38a Evolution des aromatiques en fonction du temps d'irradiation

Dans le cas du système II, il semblerait que la dégradation soit dominée dans un premier temps par un processus très rapide entre 0 et 50 heures, suivi d'une phase dominée par une cinétique du premier ordre, analogue à celle du système I, et avec la même constante de vitesse apparente :  $A = A_0 \cdot \exp(-kt)$ , avec  $k = -0,0025 \text{ h}^{-1} = 4,2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ .

Par conséquent, en dehors de la première phase très rapide entre 0 et 50 heures, il semblerait que la dégradation soit gouvernée dans les deux cas par une cinétique du premier ordre, avec une constante de vitesse identique pour les deux systèmes.

### .Cas des aliphatiques CH2 et CH3

Les évolutions respectives des bandes d'absorption caractéristiques des groupements CH2 (à 2933cm<sup>-1</sup>) et CH3 (à 2967cm<sup>-1</sup>) en fonction du temps d'irradiation pour les deux systèmes bisphénoliques sont présentées figures 38b et 38c.

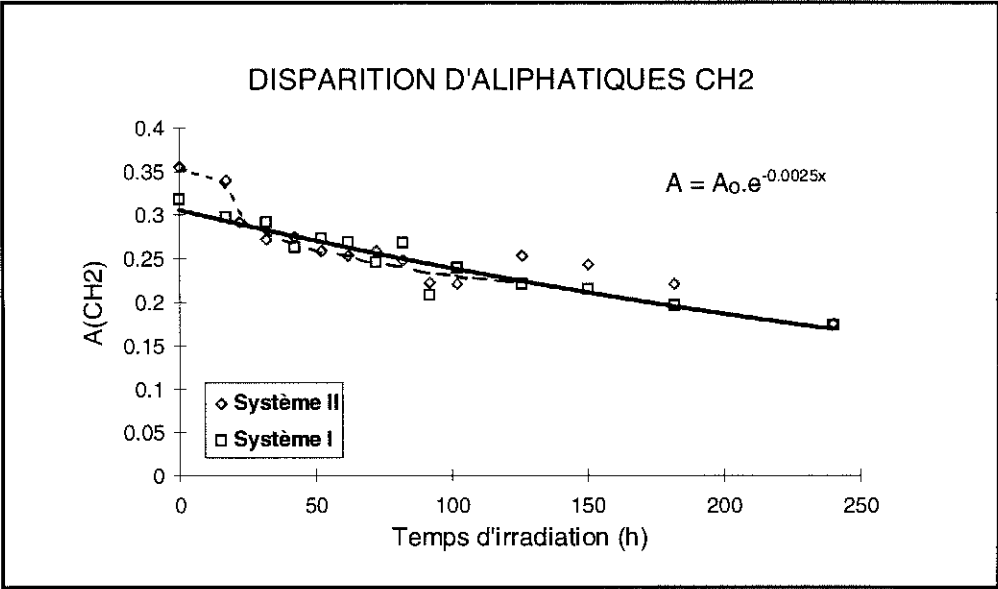
L'évolution des CH2 s'avère tout à fait similaire à celle que nous avons constatée dans le cas des aromatiques: en dehors de la première phase de dégradation rapide propre au système II entre 0 et 50h, les deux systèmes ont une cinétique de dégradation identique, du premier ordre. La constante de vitesse est égale à celle que nous avons mesurée dans le cas des aromatiques:

$$k(\text{CH}_2) = k(\text{CH}_{\text{arom.}}) = 0,0025 \text{ h}^{-1} = 4,2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

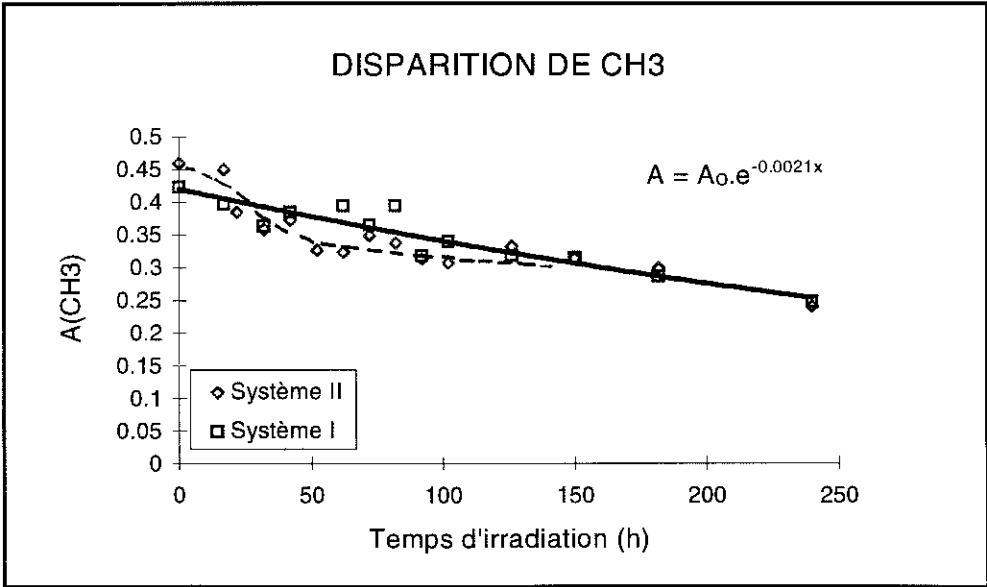
Par contre, celle des CH3 suit également une loi exponentielle -exception faite des premiers instants pour le système II, mais avec une constante de vitesse plus faible:

$$k(\text{CH}_3) = 0,0021 \text{ h}^{-1} = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$





*Figure 38b Evolution des CH2 en fonction du temps d'irradiation*



*Figure 38c Evolution des CH3 en fonction du temps d'irradiation*

## .Cas des hydroxyles

Nous retrouvons l'évolution en deux étapes déjà constatée lors de l'étude de l'influence de l'épaisseur sur l'évolution des hydroxyles (figure 36):

-dans un premier temps une évolution presque linéaire avec le temps d'irradiation, jusqu'à environ 100 heures de dégradation; la pente plus forte dans le cas du système II indique une dégradation plus rapide de ce système par rapport au système I

-dans un deuxième temps, l'évolution semble ralentir puis se poursuivre à une vitesse apparente constante (figure 38d).

$$0 < t < 100\text{h}: \quad A(\text{OH})-A(\text{OH})_o = kt ,$$

$$\text{avec } k_{\text{I}} = 0.0015 \text{ h}^{-1} = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{et } k_{\text{II}} = 0.0021 \text{ h}^{-1} = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$t > 100\text{h}: \quad A(\text{OH})-A(\text{OH})_o = A(100\text{h}) - A(\text{OH})_o + k't ,$$

$$\text{avec } k'_{\text{I}} = 0.0004 \text{ h}^{-1} = 6,7 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{et } k'_{\text{II}} = 0.0006 \text{ h}^{-1} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

Nous remarquons que la vitesse d'augmentation des hydroxyles du système II reste encore supérieure à celle du système I dans la seconde phase.

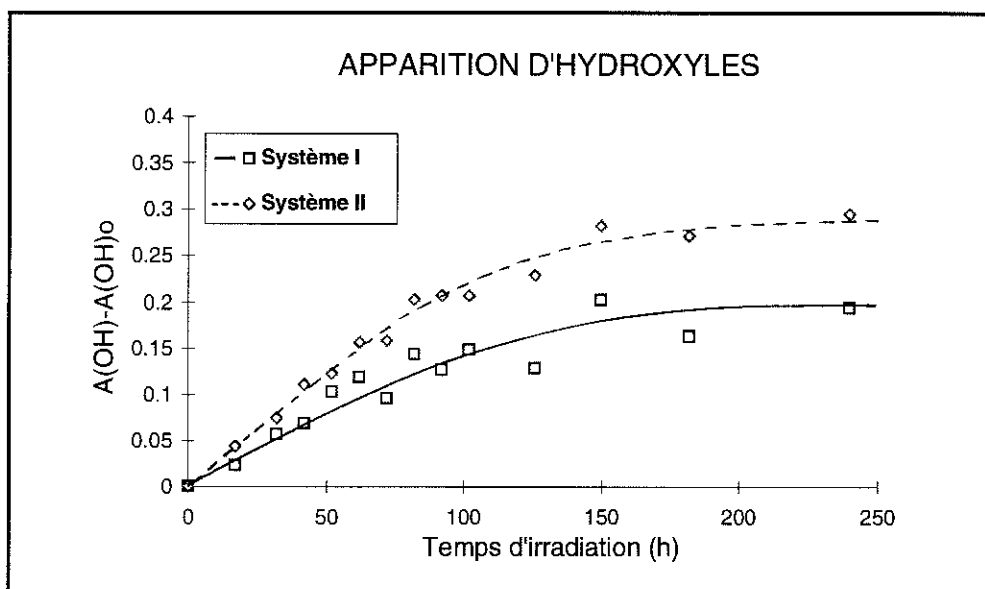


Figure 38d Evolution des hydroxyles en fonction du temps d'irradiation

## .Interprétation des résultats

De l'ensemble de toutes les courbes d'évolution présentées figure 38, nous pouvons tirer les conclusions suivantes pour les deux systèmes.

Dans le cas du système I, les aromatiques et les aliphatiques CH<sub>2</sub> sont attaqués suivant une dégradation contrôlée par une cinétique apparente d'ordre 1, avec une constante de vitesse identique. Ce comportement affecte de façon équivalente les aromatiques et les groupements méthyléniques CH<sub>2</sub>. Par contre, les groupements méthyl CH<sub>3</sub> sont attaqués suivant une cinétique apparente du premier ordre également, mais avec une constante de vitesse moins élevée ce qui témoigne d'une certaine spécificité dans l'attaque induite par les UV.

Parallèlement à ces diminutions, nous constatons une augmentation quasiment linéaire des hydroxyles OH de 0 à 100 heures environ, suivie d'une phase moins rapide à vitesse plus lente. Trois hypothèses peuvent permettre d'expliquer ce ralentissement:

- la formation d'un écran UV constitué par des photoproduits -fortement absorbants- en concentration importante en surface, capables de limiter la quantité d'UV pénétrant dans le reste du film
- l'évaporation de produits formés au fur et à mesure de la dégradation
- le ralentissement de la vitesse de diffusion de l'oxygène dans la couche superficielle fortement réticulée

Parmi ces trois hypothèses, les deux premières paraissent les plus probables. Afin d'évaluer la validité de la première, nous avons réalisé le spectre d'absorption UV d'un film irradié 100 heures. Le résultat est similaire pour les deux systèmes I et II, à savoir que nous constatons effectivement le développement d'une forte absorption des UV largement au delà de 300 nm (figure 39). Cette forte augmentation de l'absorbance UV peut parfaitement être à l'origine du ralentissement de l'augmentation des hydroxyles par limitation de l'essentiel de la dégradation à la seule couche superficielle.

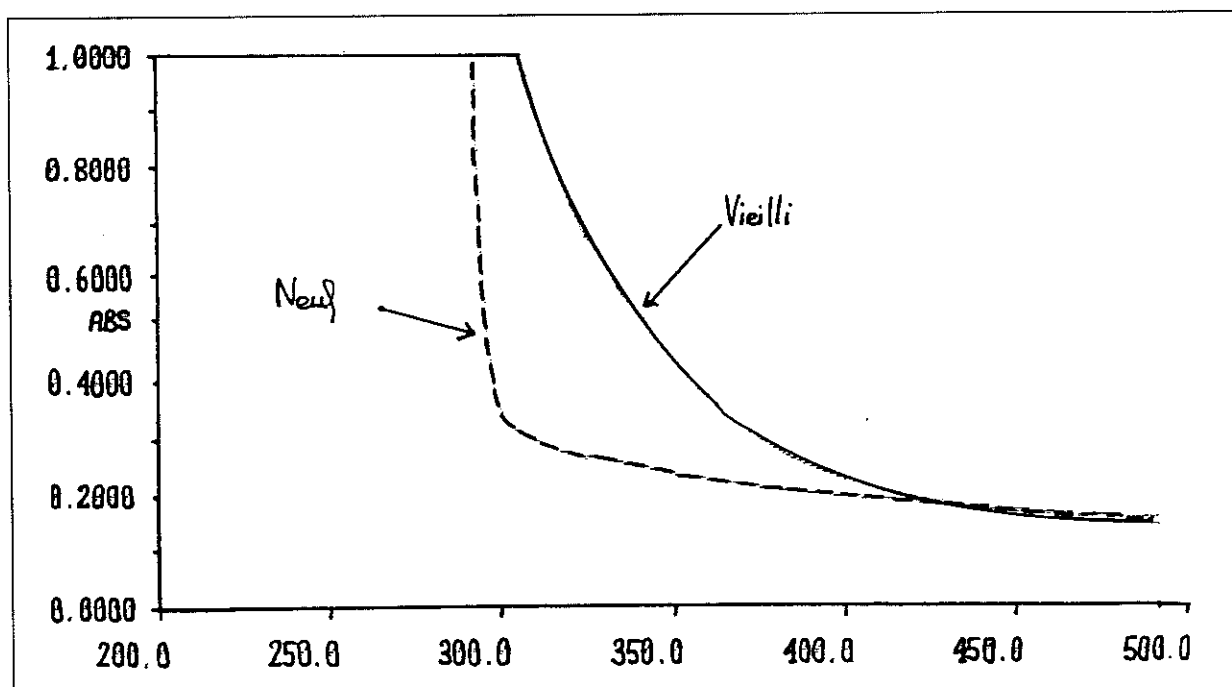
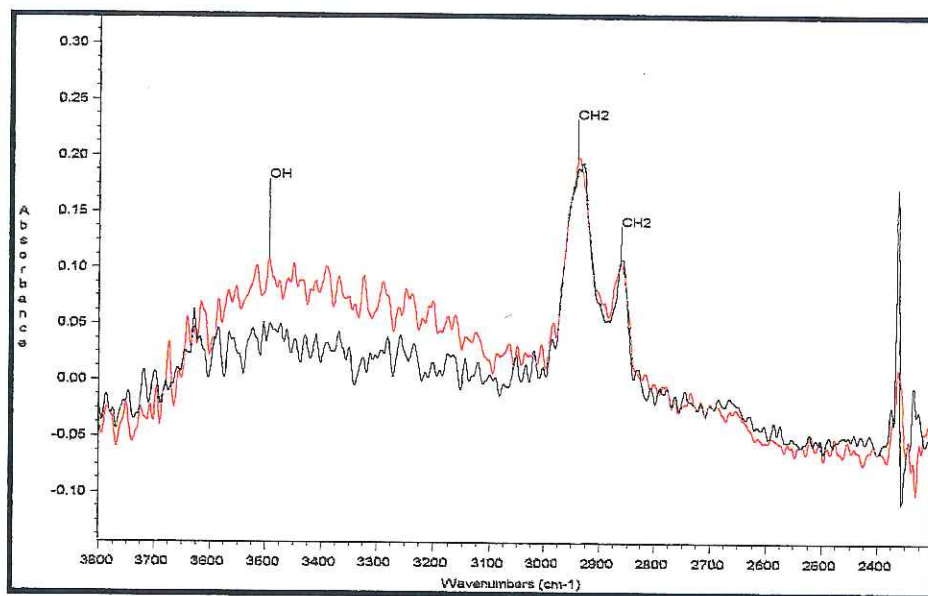


Figure 39 Spectres d'absorption UV d'un film neuf (---) puis vieilli 100h (---) - Système I

- augmentation de la bande hydroxyle OH
- apparition d'une bande à 1630cm-1 attribuable à de l'eau liée avec le polymère (qui doit également augmenter la bande des OH); l'hypothèse de l'attribution de cette bande à une double liaison C=C a été rejetée du fait de l'absence totale des autres bandes d'absorption intenses normalement associées à ces liaisons, notamment dans la région 700-900cm-1.



Région des hydroxyles et des aliphatiques CH2

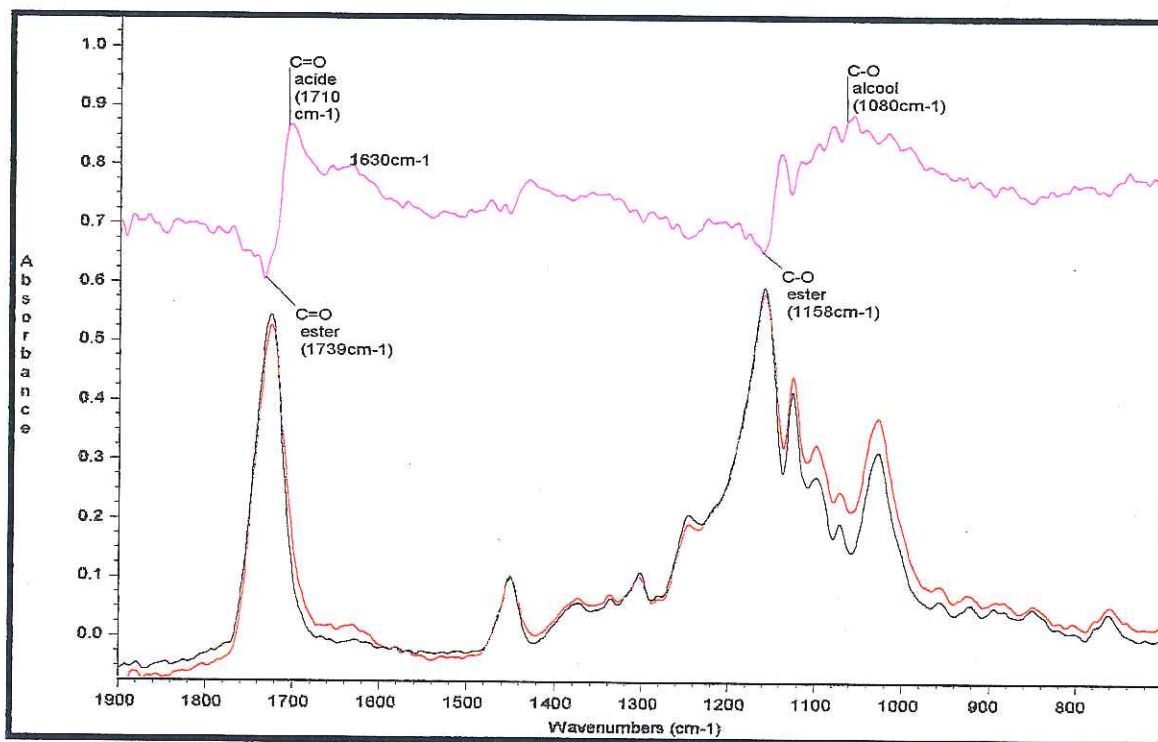


Figure 43 Spectres IRTF (par ATR) d'une éprouvette en système cycloaliphatique  
 (---) Référence (neuve) (---) Vieillie un an et demi en extérieur  
 (---) Spectre de différence

## I-2-2 Interprétation des résultats

Les évolutions constatées sur la figure 43 peuvent se résumer selon le bilan:



ce qui n'est pas sans nous faire penser à un processus d'hydrolyse. Plusieurs arguments militent en ce sens, par rapport à un processus d'oxydation:

- l'absence totale d'autres produits carbonylés dans la région des C=O est très inhabituelle pour un polymère oxydé ce qui nous conduit à douter d'un mécanisme de type oxydatif
- l'absence de diminution des bandes aliphatiques paraît également étonnante du fait de l'oxydabilité particulière de ces motifs.

Cependant, l'hypothèse de l'oxydation n'est peut-être pas à rejeter totalement, dans la mesure où des segments de chaîne oxydés dans ce système ont une aptitude particulière à l'évaporation:

- la structure très réticulée du réseau - constitué de segments très courts -, sans aucune double liaison susceptible de créer des points d'accrochage par réticulation oxydante avec le réseau rend ce système particulièrement sensible à l'érosion (évaporation de produits de dégradation)
- une étude antérieure [LE HUY-91] a montré que des systèmes bisphénoliques réticulés par le durcisseur cycloaliphatique HHPA ont fait preuve d'une perte de masse beaucoup plus importante que celle des mêmes systèmes réticulés par un durcisseur insaturé MTHPA. Ce phénomène a été attribué à l'aptitude du MTHPA de rester lié au réseau par ouverture de la double liaison C=C et réticulation oxydante, contrairement au HHPA qui ne contient pas de double liaison.

Pour conclure, nous pouvons dire que **la dégradation du système cycloaliphatique semble dominée par l'hydrolyse**, à laquelle on peut attribuer l'ensemble des modifications de surface observées par microscopie ATR (IRTF). Cette technique n'a pas permis de constater de trace flagrante de photo-oxydation de la surface, ce qui n'exclut pas l'hypothèse d'une attaque suivie de l'évaporation immédiate des photoproduits - dont nous pouvons soupçonner qu'ils sont particulièrement volatils -.

## I-3 Comparaison des trois systèmes

De l'ensemble des résultats qui précèdent, nous pouvons dessiner deux tendances:

- les systèmes bisphénoliques se dégradent rapidement sous UV, par un processus de type photo-oxydatif
- le système cycloaliphatique témoigne d'une évolution beaucoup plus lente, et les modifications structurales observées semblent plutôt indiquer un processus de type hydrolytique.

Deux hypothèses peuvent être proposées pour expliquer ces différences:

1. Le système cycloaliphatique ne contient **aucun cycle aromatique**, que l'on soupçonne d'être à l'origine de l'absorption des UV dans le cas des systèmes bisphénoliques. Or la photodégradation ne peut être initiée que si l'énergie des UV est préalablement absorbée puis transférée sur les sites fragiles. Par conséquent la dégradation de la résine cycloaliphatique ne pourrait s'initier que très lentement, grâce à quelques impuretés absorbantes.

2. La structure de la résine cycloaliphatique est très riche en ponts de réticulation, qui relient entre eux des morceaux aliphatiques courts à bas poids moléculaire. Il se pourrait donc que suite à des cassures très nombreuses, la dégradation conduise rapidement à l'élimination pure et simple des courtes séquences situées entre ces ponts. La dégradation serait en fait extrêmement rapide, mais laisserait derrière elle une surface vierge de toute trace d'oxydation...

En fait, la réalité fait probablement intervenir ces deux phénomènes. Mais pour en déterminer l'importance relative, nous avons enregistré le spectre d'absorption UV des trois systèmes (figure 44a).

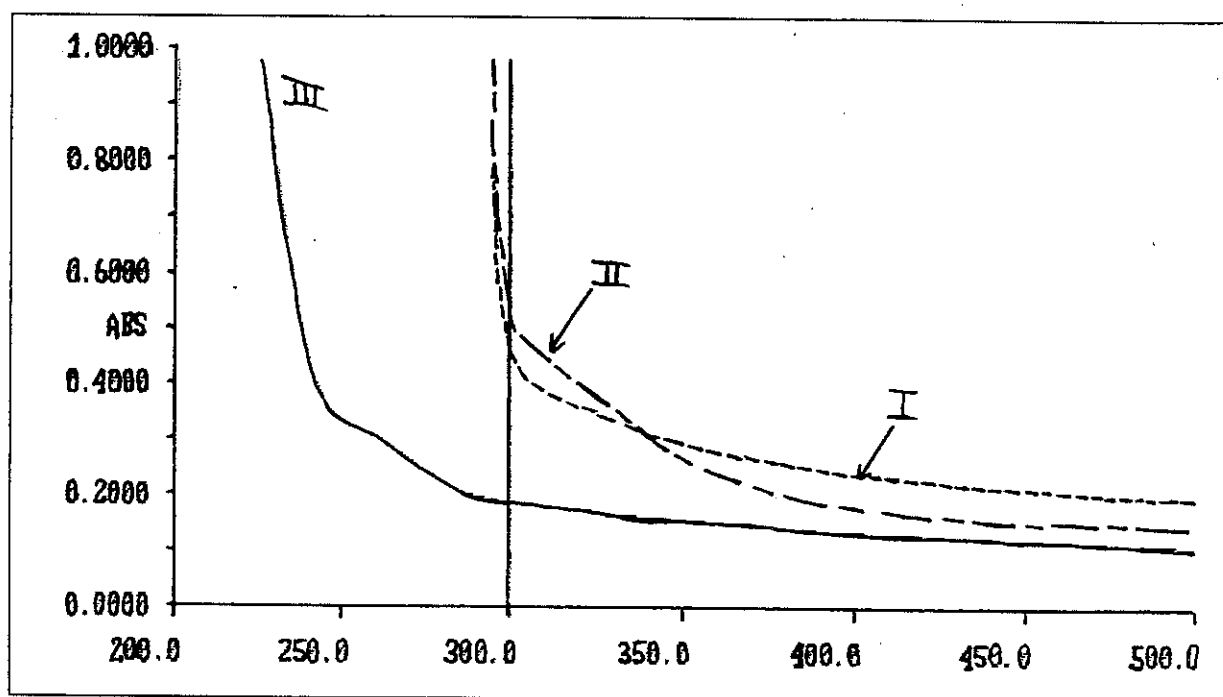


Figure 44a Spectres d'absorption UV des trois systèmes

Le spectre d'absorption UV du système III montre que ce système n'absorbe aucune irradiation avant 250 nm ce qui est très loin du domaine d'émission de nos lampes ou du soleil qui se limite à 300 nm. Par contre, les spectres des systèmes bisphénoliques montrent que leur domaine d'absorption est très proche de 300 nm. Les aromatiques seraient donc à l'origine de l'absorption des UV par ces résines, et l'énergie ainsi absorbée peut alors contribuer à l'initiation d'un mécanisme d'oxydation. Cette hypothèse est confortée par la diminution très rapide des bandes IR aromatiques (C=C à 1610 et 1510  $\text{cm}^{-1}$  et CH à 830  $\text{cm}^{-1}$ ), diminution qui n'a pas été observée en thermooxydation [LE HUY-92],.

D'autre part, le spectre UV du système II présente un petit épaulement au delà de 300nm; pour en déterminer l'origine, nous avons enregistré les spectres UV des deux durcisseurs respectifs des systèmes I et II (figure 44b).

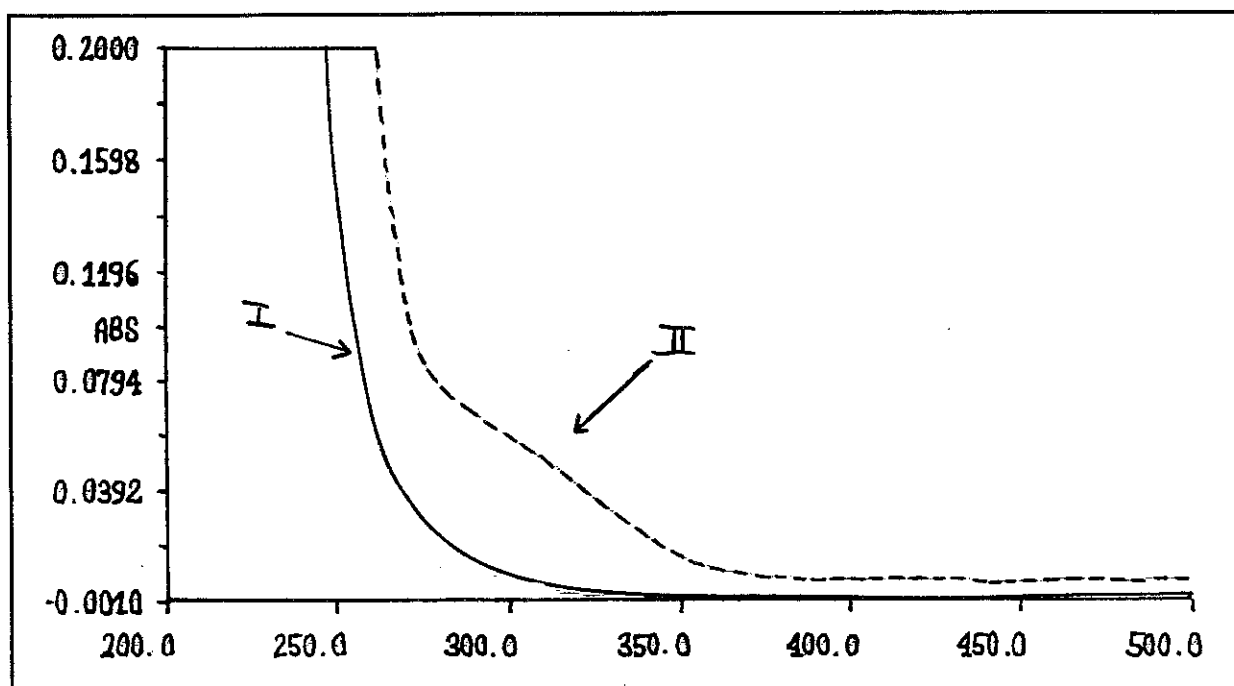


Figure 44b Spectres d'absorption UV des durcisseurs des systèmes I ( — ) et II ( --- )

La figure 44b montre clairement que le durcisseur du système II (contenant le flexibilisateur) contient une substance absorbant au delà de 300nm. cette constatation est cohérente avec l'observation faite à l'oeil nu: ce durcisseur (système II) montre une coloration nettement plus jaune que celui du système I.

Nous pouvons alors proposer trois hypothèses pour justifier de la dégradation plus rapide du système II par rapport au système I:

- 1- une partie du motif structural du flexibilisateur est directement capable d'absorber les UV (outre les aromatiques) ce qui conduit à la dégradation rapide des liaisons fragiles au voisinage de ce motif
- 2- le flexibilisateur contient un motif structural particulièrement sensible à l'oxydation (hydrogène tertiaire très labile par exemple) ou une liaison chimique particulièrement fragile conduisant à une dégradation très rapide de ce motif
- 3- c'est la configuration linéaire et très aliphatique du flexibilisateur qui rendrait la propagation de l'oxydation particulièrement facile par rapport au système I qui comporte davantage d'aromatiques.

Ces trois hypothèses seront discutées au paragraphe suivant (C-1 §II) sur les mécanismes chimiques de photodégradation.

## II- MECANISMES CHIMIQUES DE LA PHOTODEGRADATION

Dans ce paragraphe sur les mécanismes de photodégradation, le cas du système III (cycloaliphatique) ne sera pas évoqué compte tenu de sa dégradation très lente, apparemment dominée par un processus d'hydrolyse. Nous nous concentrerons plutôt sur le cas des systèmes I et II (bisphénoliques) dont nous avons constaté la dégradation très rapide sous UV. En nous basant sur les observations expérimentales des fonctions chimiques attaquées et des produits formés, et en nous appuyant sur des considérations mécanistiques et sur les données de la littérature, nous tenterons de dégager les mécanismes chimiques principalement impliqués dans la photodégradation de ces systèmes. Par ailleurs, certains des mécanismes que nous discuterons peuvent être directement applicables au système III dont la structure chimique est beaucoup plus simple.

A partir des résultats de spectroscopie d'absorption UV et de spectrophotométrie IRTF nous avons pu déterminer le rôle de chromophores joué par les noyaux aromatiques, capables d'absorber les UV puis d'engendrer des mécanismes de photodégradation intrinsèque. Par ailleurs, il paraît vraisemblable que l'attaque des aromatiques - en faisant intervenir la formation d'hydroperoxydes - soit à l'origine d'un second type de dégradation de type oxydation radicalaire initiée par des radicaux libres provenant de la décomposition des hydroperoxydes. Cette superposition de la photodégradation intrinsèque avec la photooxydation induite a déjà été démontrée pour des polymères très voisins tels que le PBT ou le Polycarbonate [RIVATON-93]. Ce sont ces deux aspects de la dégradation que nous nous proposons de détailler dans les paragraphes qui suivent.

### II-1 Photodégradation intrinsèque

#### II-1-1 Identification des liaisons fragiles

En dehors des phénomènes d'oxydation classiques qui seront abordés au paragraphe suivant, la photodégradation de polymères contenant des chromophores dans la chaîne principale (tels que les aromatiques dans nos systèmes) est susceptible de conduire à des coupures de chaîne résultant d'actes primaires (photodégradation intrinsèque). D'une façon générale, il y a deux chemins réactionnels possibles :

(1) Des groupes latéraux sont coupés dans le processus primaire:



(2) Des liaisons chimiques de la chaîne principale sont coupées dans le processus primaire, conduisant à la formation d'une paire de radicaux libres:





Des exemples cités dans la littérature montrent que dans le cas de chromophores aromatiques, les coupures résultant de ces processus primaires n'interviennent pas systématiquement sur les liaisons chimiques directement liées au noyau; elles peuvent intervenir sur des liaisons situées dans le voisinage [SCHNABEL-78].

A partir des tables disponibles dans la littérature [VAN KREVELEN-76] nous pouvons comparer la fragilité des différentes liaisons directement liées - ou non - aux noyaux aromatiques des motifs bisphénoliques (figure 45). En particulier, certaines liaisons ont leur énergie de dissociation nettement abaissée par leur position en conjugaison avec le système d'électrons  $\pi$  du noyau benzénique.

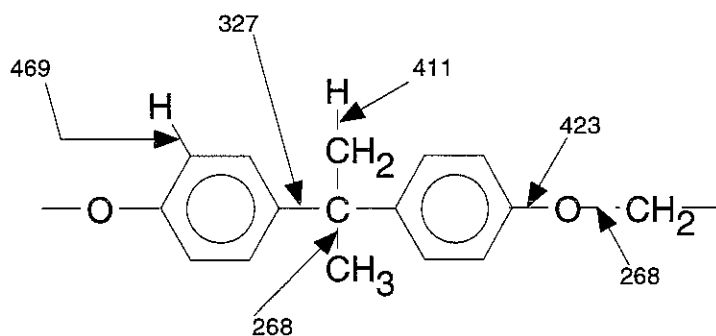


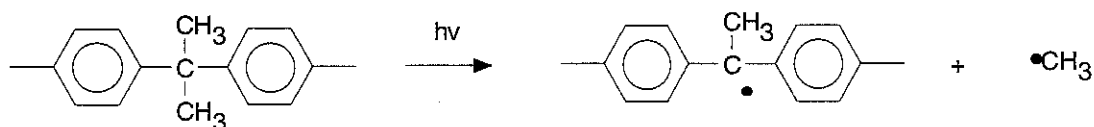
Figure 45 Energies de dissociation des liaisons chimiques d'un motif bisphénolique

Cependant, la fragilité de la liaison n'est pas un critère suffisant, car c'est avant tout la forme plus ou moins dissociative de l'état excité qui importe. Comme il n'existe pas de données sur les niveaux d'énergie de molécules aussi complexes, les photochimistes s'appuient principalement sur l'observation expérimentale des liaisons attaquées.

## II-1-2 Réactions impliquées, produits obtenus

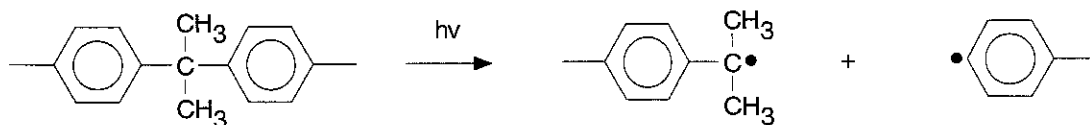
Compte tenu des observations expérimentales, les mécanismes suivant sont envisageables :

1) Coupure d'un groupe latéral

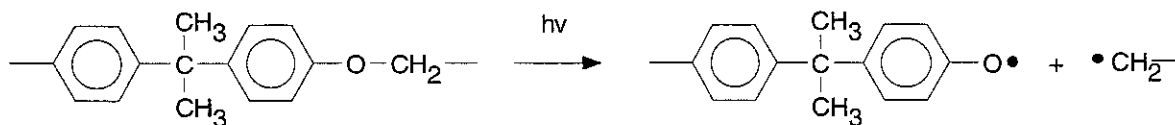


2) Coupure de la chaîne principale

2a.



2b.



Les coupures de la molécule à d'autres endroits paraissent peu probables compte tenu des énergies de dissociation impliquées. Par contre, les réactions d'abstraction du groupe méthyle CH<sub>3</sub> (1) et de dissociation de la liaison aryl-propylidène (2a) ont déjà été proposées par Paterson Jones en 1974 pour un système DGEBA réticulé amine, en s'appuyant sur une analyse des produits de pyrolyse. Ces réactions ont été reprises par Lin [LIN-79] dans ses travaux sur la dégradation thermique, thermo-oxydative et photo-oxydative d'homopolymères du DGEBA. Par ailleurs, les produits majoritaires analysés par Lee [LEE-65] dans son étude de la pyrolyse à 475°C dans le vide de DGEBA réticulé par un anhydride sont respectivement le phénol, l'isopropylénylphénol, et l'isopropylphénol ce qui renforce l'hypothèse de la coupure du motif C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-phényl. Quant à nos propres observations expérimentales en Infra Rouge, elles permettent de supposer l'intervention effective de ces réactions :

- la réaction (1) implique la diminution en IRTF des bandes CH<sub>3</sub> (à 2967 cm<sup>-1</sup>) et -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- (à 1184 cm<sup>-1</sup>) ce que nous avons observée

- la réaction (2a) implique le déplacement de la bande -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- et la diminution des bandes aromatiques para-disubstitué (à 1510 cm<sup>-1</sup>) ce que nous avons également observés.

La réaction de dissociation de la liaison éther aliphatique enfin, est confortée par la faible énergie de dissociation de cette liaison proche des noyaux aromatiques, et par l'observation effective en IRTF de la disparition de la bande éther aliphatique (à 1042 cm<sup>-1</sup>) associée au déplacement de la bande éther aromatique (à 1245 cm<sup>-1</sup>).

Une fois le processus primaire réalisé, les radicaux formés vont immédiatement subir une attaque par l'oxygène pour ensuite conduire à la formation d'hydroperoxyde suivant un mécanisme classique d'oxydation radicalaire en présence d'oxygène : ces hydroperoxydes sont instables aux UV (ainsi qu'à la température) : leur décomposition conduit dans un premier temps à la création du radical alkoxy correspondant (R-O<sup>o</sup>) et d'un radical OH<sup>o</sup> très agressif, puis dans un second temps à l'obtention du produit final du mécanisme par coupure en β ou par réaction cage (figure 46). Ces deux alternatives du mécanisme classique d'oxydation - coupure en β et réaction en cage - sont rappelées plus loin (§II-2 sur les mécanismes de photo-oxydation induite).

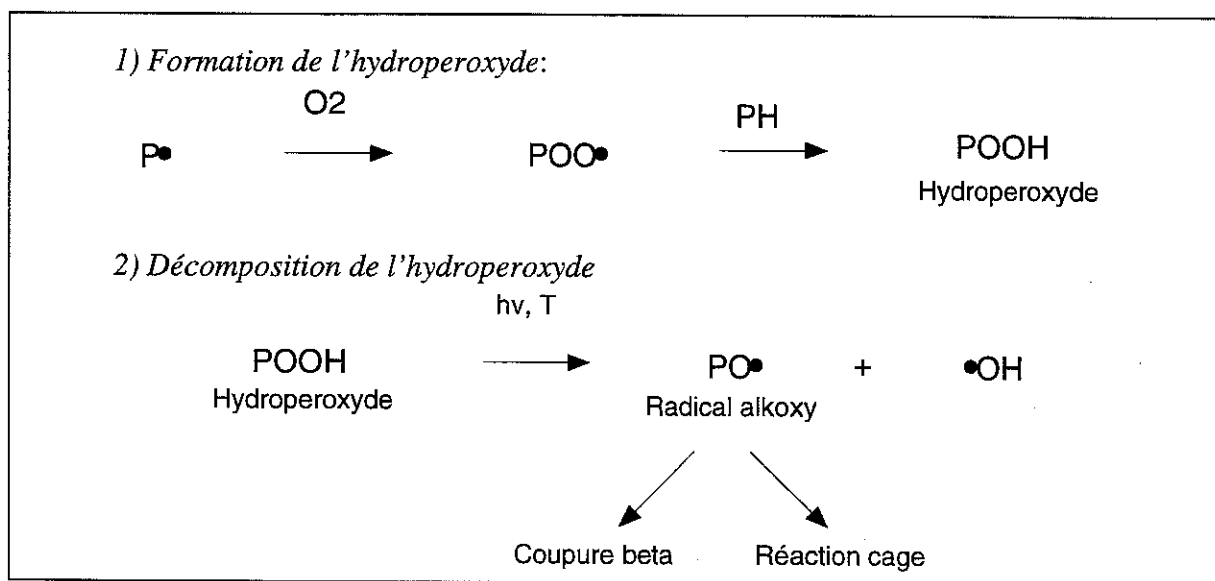


Figure 46 Mécanisme d'oxydation classique faisant intervenir des hydroperoxydes

L'application de ce mécanisme classique aux radicaux issus des processus primaires, en tenant compte des énergies de dissociation présentées figure 45 pour déterminer les coupures les plus probables, conduit au schéma réactionnel présenté figure 47.

### *Remarques*

1. Dans le cas de la coupure en  $\beta$ , la rupture de chaîne intervient préférentiellement sur la liaison chimique de plus faible énergie.
2. Les radicaux  $\text{OH}^\circ$  issus de la décomposition d'hydroperoxydes sont extrêmement réactifs. Nous pouvons donc nous attendre à ce qu'ils attaquent immédiatement une autre liaison chimique voisine, et même provoquer la formation d'un phénol par substitution d'un hydrogène du noyau aromatique.

### *Remarque importante : évolution des radicaux « secondaires »*

L'évolution de tous les radicaux n'a pas été représentée sur le schéma réactionnel figure 47 pour un souci de clarté et de simplicité. Certains d'entre eux peuvent cependant avoir des évolutions tout à fait différentes selon qu'il s'agit du système I ou du système II. En effet, si le petit radical  $\text{CH}_3^\circ$  issu de la réaction 1 va probablement conduire à la formation de formaldéhyde, puis à de l'acide formique, l'évolution du radical  $-\text{CH}_2^\circ$  issus de la réaction 2b peut être très différente selon les cas :

- **elle peut conduire dans le cas du système II à la propagation très rapide de l'oxydation dans la longue chaîne linéaire constituée par le motif flexibilisateur par coupures de chaîne successives (phénomène de « nibbling », qui signifie grignoter, mordiller);**
- **par contre, elle sera rapidement stoppée dans le cas du système I par formation d'un motif phénol ou quinone - relativement stable - dès qu'elle atteindra le motif aromatique.**

Ces deux mécanismes de propagation de la dégradation - qui font partie des mécanismes de photo-oxydation induite - sont décrits au paragraphe II-2.

Les mécanismes proposés figure 47 permettent d'expliquer les évolutions IRTF suivantes:

- disparition des bandes caractéristiques des aromatiques (bandes  $\text{C}=\text{C}$  aromatiques à 1510  $\text{cm}^{-1}$  et 1610  $\text{cm}^{-1}$  et bandes  $\text{C}-\text{H}$  aromatique à et 3032  $\text{cm}^{-1}$ ) par modification de la substitution (attaque du noyau par des radicaux  $\text{OH}^\circ$  ou coupure d'une des liaisons en position para) associée à l'apparition de bandes propres aux motifs phénoliques ( $\text{OH}$  à 3250 $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{C}=\text{C}-\text{OH}$  à 1420  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{C}-\text{O}$  à 1225  $\text{cm}^{-1}$ , ...)
- disparition des bandes  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$  à 1184  $\text{cm}^{-1}$  et  $\text{CH}_3$  (à 2967  $\text{cm}^{-1}$ ) par coupure de la structure  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  entre les deux noyaux aromatiques, associé à l'apparition de cétones conjuguées identifiées (à 1690  $\text{cm}^{-1}$ ), d'alcools tertiaires (à 3450  $\text{cm}^{-1}$  et 1180  $\text{cm}^{-1}$ ) et de benzophénone (à 1650  $\text{cm}^{-1}$ )
- disparition des bandes éther aliphatique (à 1042  $\text{cm}^{-1}$ ) et éther aromatique (à 1245  $\text{cm}^{-1}$ ) associées à l'apparition de phénol, d'alcools et d'acides carboxyliques (à 1704 et 3300  $\text{cm}^{-1}$ ).

Cependant, ce seul schéma de dégradation intrinsèque ne suffit pas à expliquer les autres évolutions observées en IR, notamment concernant la disparition d'esters et d'aliphatiques  $\text{CH}_2$ .

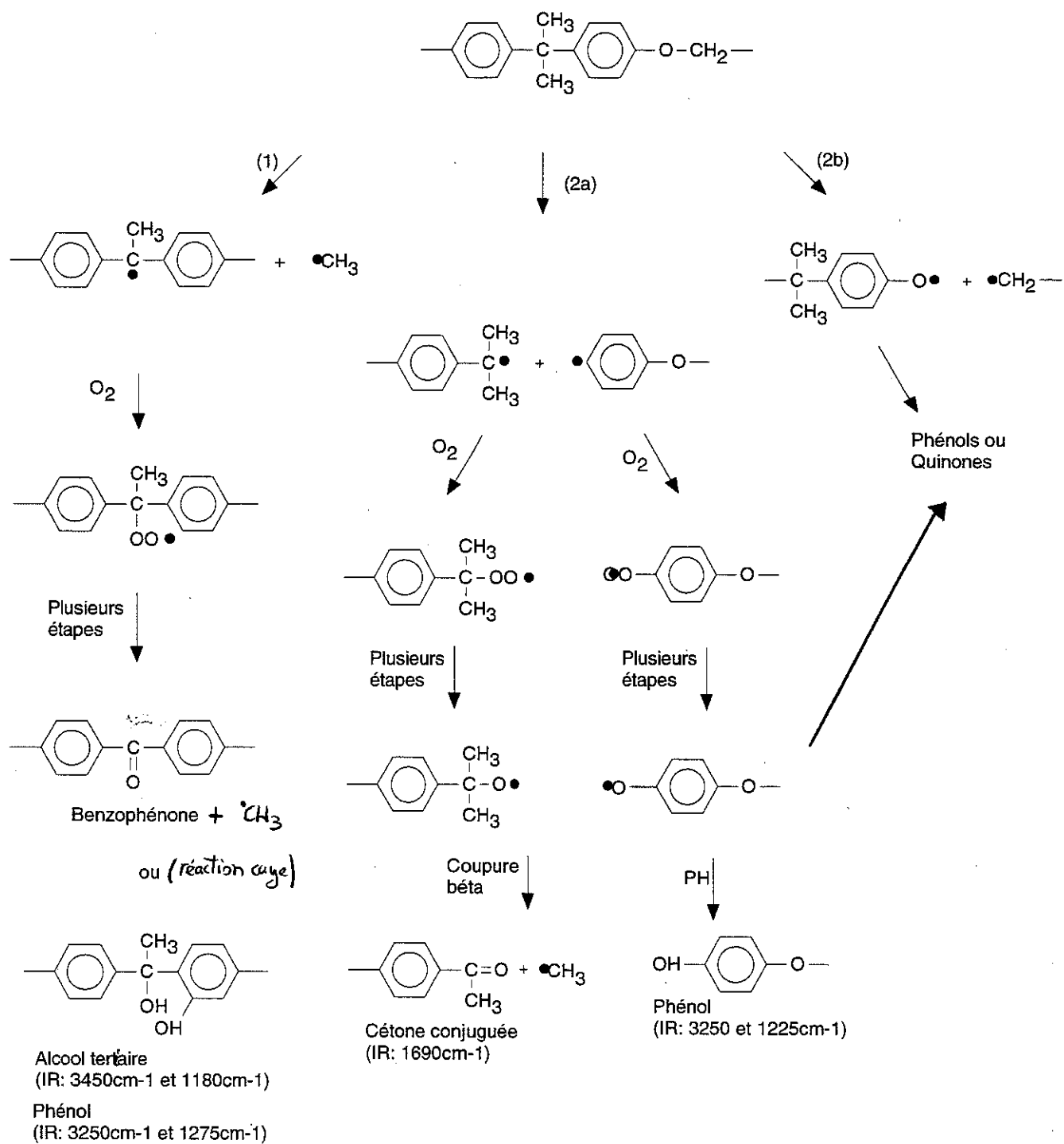


Figure 47 Mécanismes de dégradation intrinsèque

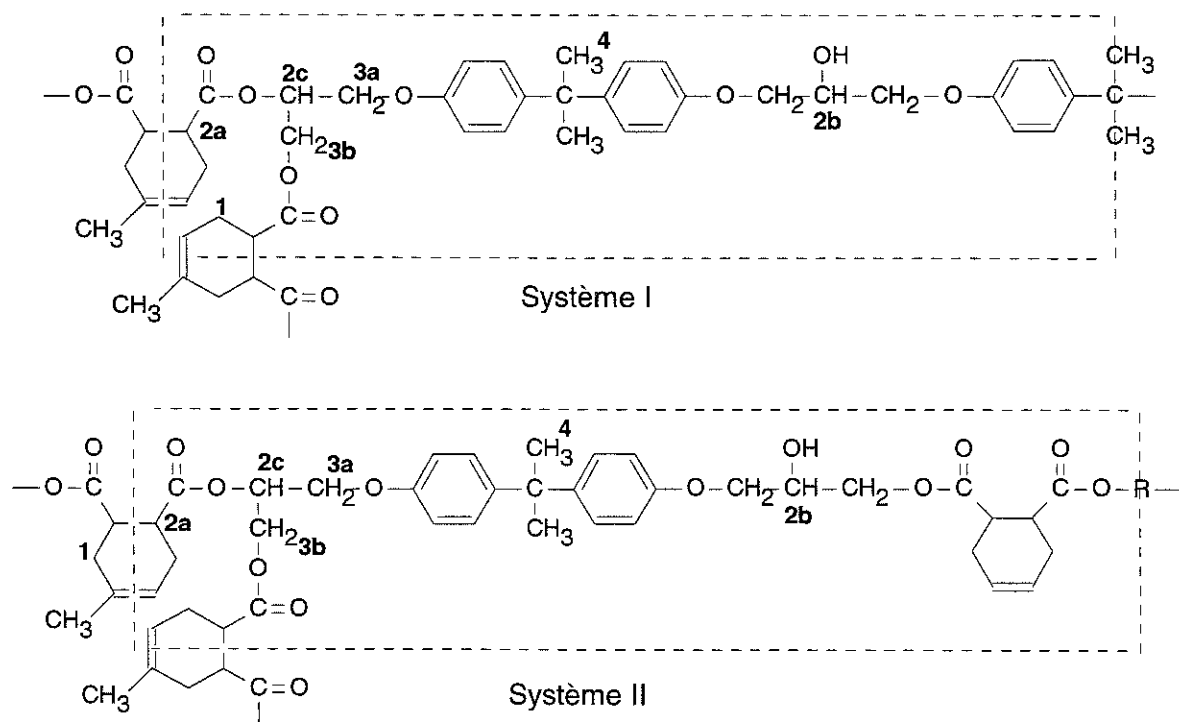
## II-2 Photo-oxydation induite

Nous savons que la photo-oxydation ne se différencie de la thermo-oxydation que du point de vue du rapport entre le nombre de réactions d'initiation comparés au nombre de réactions de propagation. Par contre, les points faibles susceptibles d'être attaqués par les radicaux libres et les mécanismes impliqués sont a priori les mêmes dans les deux cas. Nous nous inspirerons donc des résultats et de l'analyse réalisée par Le Huy sur la thermo-oxydation de systèmes époxy-anhydride [LE HUY-92].

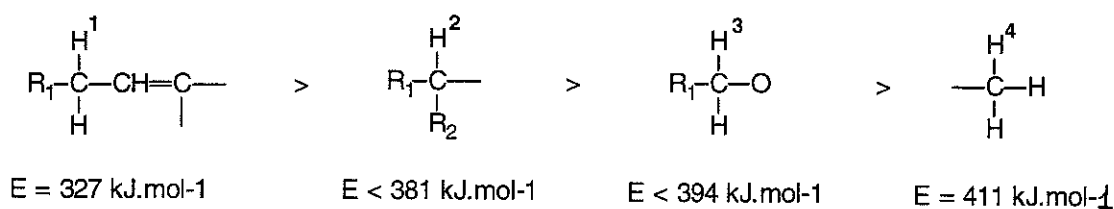
Dans le cas de l'oxydation, la dégradation est gouvernée par la plus ou moins grande "arrachabilité" des hydrogènes de la macromolécule susceptibles d'être attaqués par des radicaux libres [VERDU-84]. En se basant sur les concepts de stabilité classiquement cités en thermochimie et sur les modèles de structure de nos systèmes déterminés en B-1, nous allons tenter de déterminer les points faibles de nos macromolécules, les réactions impliquées par attaque radicalaire de ces points et les produits intermédiaires ou finaux auxquels elles conduisent. Finalement, la confrontation de ces prévisions théoriques avec les résultats obtenus par IRTF concernant les fonctions chimiques attaquées et les produits observés nous permettra de dégager les mécanismes les plus probablement impliqués dans la dégradation sous UV de nos systèmes.

### II-2-1 Identification des hydrogènes labiles

Les deux demi-UCR caractéristiques des différences structurales des systèmes I et II sont rappelées ci-dessous:



Les hydrogènes susceptibles d'être arrachés ont été numérotés de 1 à 4 selon leur degré de labilité [VAN KREVELEN-76], [VERDU-84] :



Par ailleurs, la double liaison portée par le motif durcisseur est elle aussi susceptible d'être attaquée et notamment de conduire à une réticulation oxydante, mais nous aborderons ce point particulier plus loin.

Nous constatons que chacun des points faibles identifié est commun aux deux systèmes; par contre, leur répartition relative est nettement différente : le tableau 2 indique le nombre d'hydrogènes labiles (anotés de 1 à 4) calculé par kg de matière. Ces valeurs ont été calculées en supposant que le flexibilisateur diacide diester est constitué à base de néopentyl glycol (soit  $\text{R} = -[\text{CH}_2-(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2]-$ , cf B-1).

| Label             | 1    | 2a   | 2b   | 2c   | 3a   | 3b   | 4    |
|-------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| Système I (kg-1)  | 3.22 | 3.22 | 1.61 | 1.61 | 4.84 | 1.61 | 4.84 |
| Système II (kg-1) | 5.28 | 5.28 | 0.88 | 2.08 | 3.28 | 3.20 | 5.92 |

Tableau 9 Indices fonctionnels de motifs contenant des hydrogènes labiles (en kg-1)

Le tableau 9 indique que, même en prenant en compte un faible degré d'oxydabilité pour le motif R propre au flexibilisateur (les hydrogènes portés par le motif néopentyl utilisé pour le calcul ne sont pas particulièrement labiles), le système II contient nettement plus d'hydrogènes très labiles (1 et 2a) que le système I. Ceci peut être un premier élément d'explication pour la dégradation plus rapide de ce système sous UV.

## II-2-2 Réactions impliquées, produits obtenus

A partir des points faibles repérés ci-dessus, plusieurs types de réactions sont possibles; l'objet n'est pas ici de les détailler toutes, nous ne nous intéresserons principalement qu'aux plus probables, c'est à dire à celles qui impliquent les hydrogènes 1, 2a et 2b, de loin les plus labiles. Les réactions correspondant à l'hydrogène 2b seront particulièrement discutées, car leur évolution peut être différente pour les deux systèmes. De plus, la position de l'hydrogène 2b dans une partie linéaire le rend d'autant plus vulnérable par rapport à son homologue anoté 2c.

Les réactions correspondant à l'arrachement des hydrogènes anotés 2c, 3a et 3b ont été largement détaillées dans l'étude de la thermooxydation [LE HUY-92]<sub>1</sub> : elles conduisent respectivement à la formation de formiate et d'anhydrides, produits que nous n'observons dans

notre cas qu'en très faibles quantités. Quant à la réaction correspondant à l'arrachement de l'hydrogène anoté 4, elle correspond à un mécanisme particulier largement discuté dans la littérature pour le cas de la photo-oxydation induite du polycarbonate. Les produits auxquels elle conduit sont pour la plupart identiques à ceux obtenus par les mécanismes décrits pour la photodégradation intrinsèque (figure 47). Mais dans le cas de nos systèmes époxy-anhydrides, un tel mécanisme paraît improbable compte tenu de l'énergie requise pour arracher un hydrogène du CH<sub>3</sub> comparée à celle nécessaire pour arracher des hydrogènes de type 1 ou 2, présents en grand nombre dans la molécule (ce qui n'est pas le cas du polycarbonate). Concernant l'attaque des hydrogènes 1, 2a et 2b, les différentes réactions possibles correspondent à deux mécanismes principaux (oxydation classique) : coupure en β (figure 48a) et réaction « cage » (figure 48b).

*Remarques:*

Dans le cas de la coupure en β, différents types de radicaux peuvent se former selon la nature des groupes R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, et R<sub>3</sub> (figure 48), mais certains peuvent être favorisés si la coupure intervient préférentiellement sur une liaison particulière plus fragile. Concernant la réaction en « cage », c'est une réaction qui fait généralement intervenir l'attaque du radical très réactif °OH sur un hydrogène labile disponible dans le voisinage.

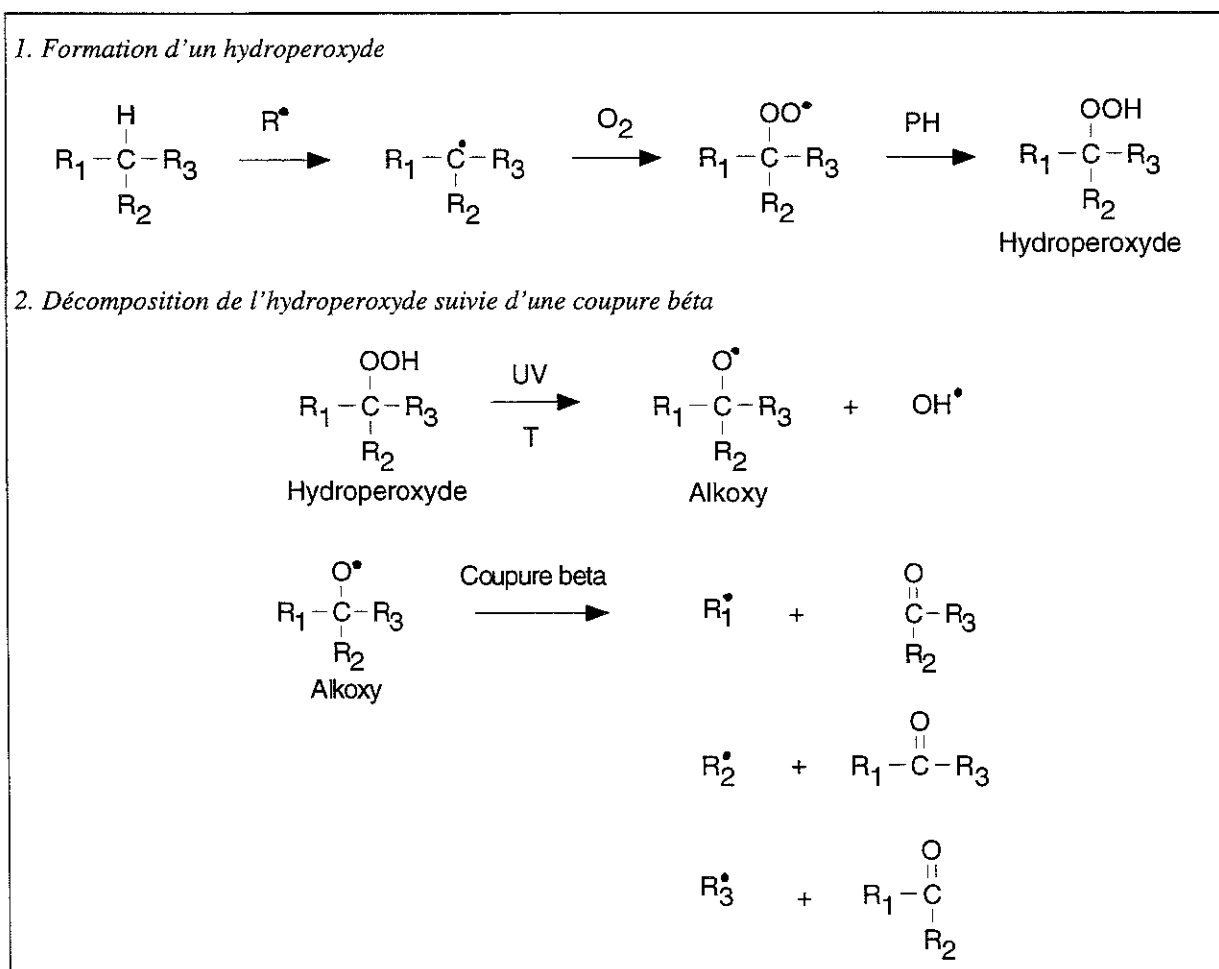
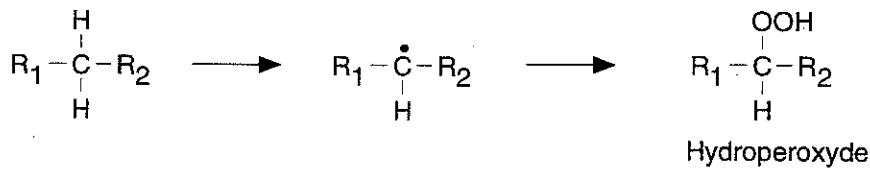


Figure 48a Mécanisme classique d'oxydation impliquant une coupure en β

1. Formation d'un hydroperoxyde:



2. Décomposition de l'hydroperoxyde suivie d'une réaction cage:

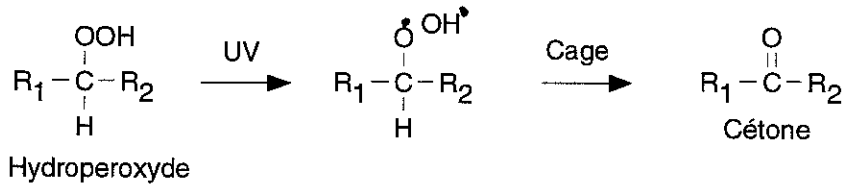
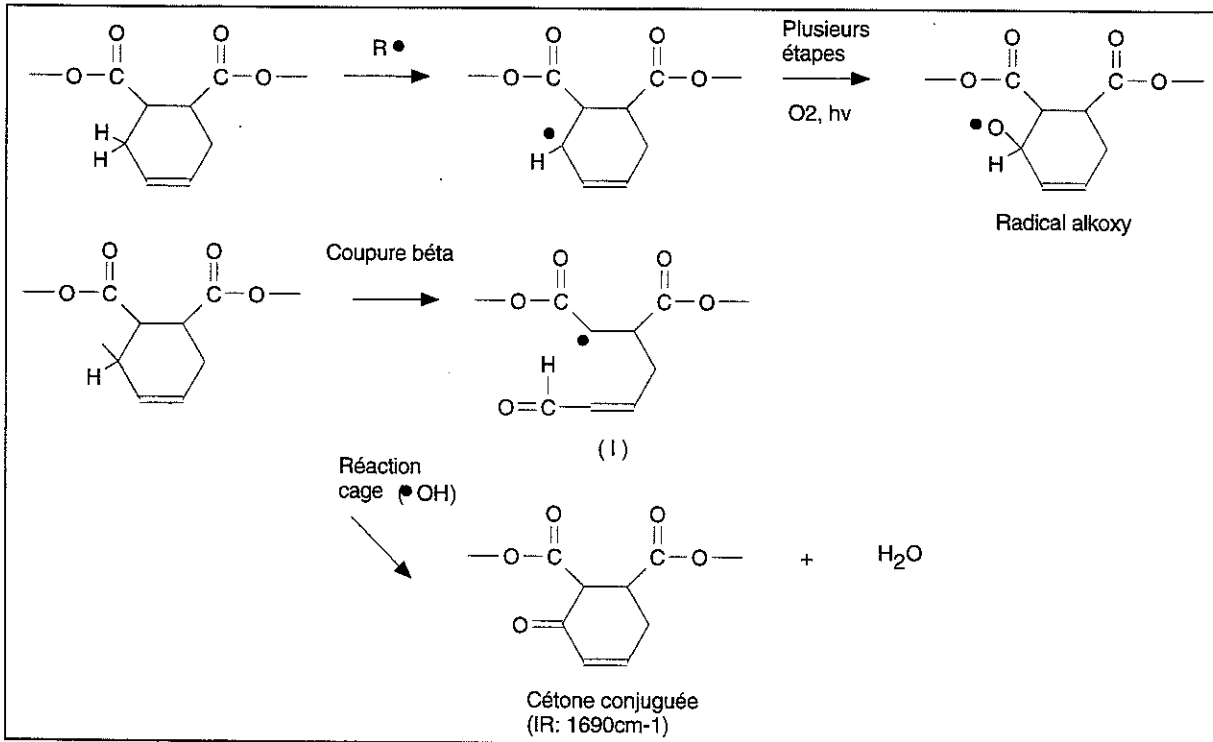


Figure 48b Mécanisme classique d'oxydation impliquant une réaction cage

En appliquant ces mécanismes à nos différents cas repérés 1, 2a et 2b nous obtenons les bilans réactionnels présentés ci-après.

. Attaque du CH<sub>2</sub> en position allylique sur les cycles THPA ou MTHPA (anoté 1)

En s'appuyant sur les mécanismes classiques rappelés figure 48, nous présentons ci-dessous les mécanismes d'oxydation les plus probable suivant l'attaque radicalaire d'un hydrogène situé en position allylique :





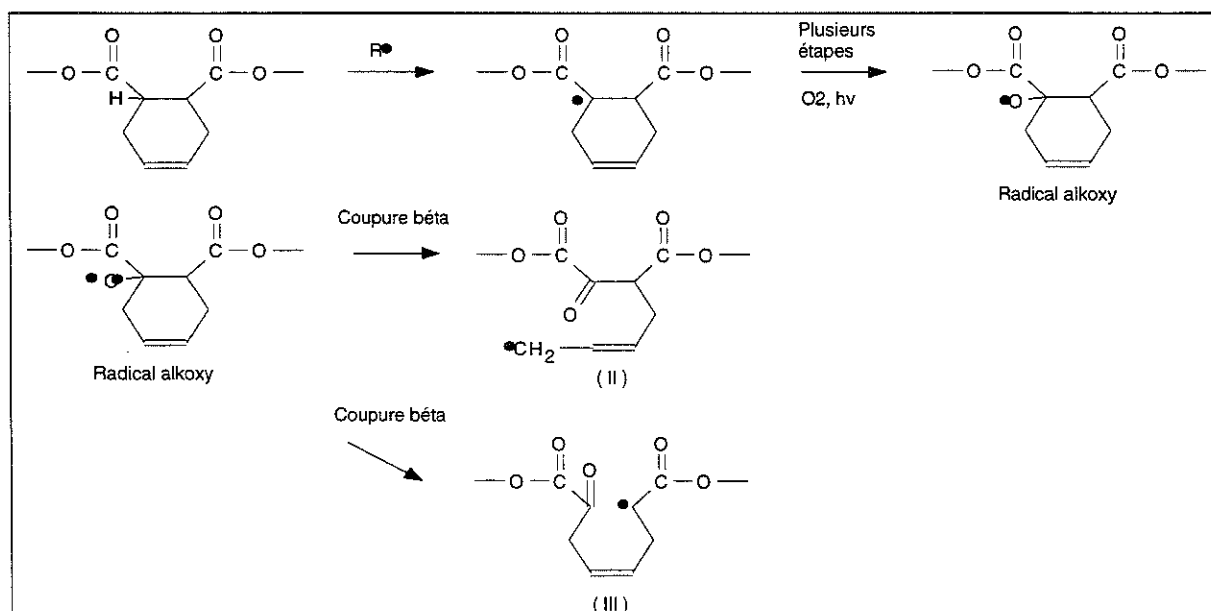
La coupure de chaîne impliquée dans la coupure  $\beta$  a davantage de chances de se produire sur la liaison placée en double conjugaison avec les systèmes d'électrons  $\pi$  du groupe carbonyle et de la double liaison C=C, du fait de son énergie de dissociation plus faible (effet d'abaissement de l'énergie de dissociation par conjugaison avec un système d'électrons  $\pi$  [VAN KREVELEN-76].)

Par ailleurs, il a été démontré dans une étude sur la photodégradation de l'ABS (Acrylonitrile Butadiène Styrène) que la partie aldéhyde  $\beta$ -insaturée des produits intermédiaire de type (I) évoluait généralement vers des acides carboxyliques [GARDETTE-94]. Les mécanismes de cette évolution n'ont pas été élucidés, mais les acides carboxyliques obtenus ont été - dans le cas de l'ABS - formellement identifiés à 1718  $\text{cm}^{-1}$  en IR [GARDETTE-94]. Par ailleurs, l'autre partie (radicalaire) du même produit intermédiaire (I) est susceptible d'engendrer d'autres mécanismes d'oxydation pouvant conduire à une totale destruction du cycle.

Quant au mécanisme de réaction en cage - particulièrement envisageable dans le cas des cycles situés au niveau des points de réticulation du réseau du fait de l'encombrement considérable de ces points - , il conduit à la formation de cétones conjuguées absorbant en IRTF vers 1690  $\text{cm}^{-1}$ , ce que nous observons. Par ailleurs, ces produits sont fortement absorbants en UV et peuvent être à l'origine de la formation d'un écran protecteur.

#### . Attaque des CH tertiaires situés sur les cycles (anotés 2a)

Toujours en s'appuyant sur les mécanismes classiques d'oxydation, nous présentons ci-dessous les mécanismes les plus probables suivant l'attaque radicalaire d'un hydrogène situé sur le carbone tertiaire d'un cycle THPA ou MTHPA :



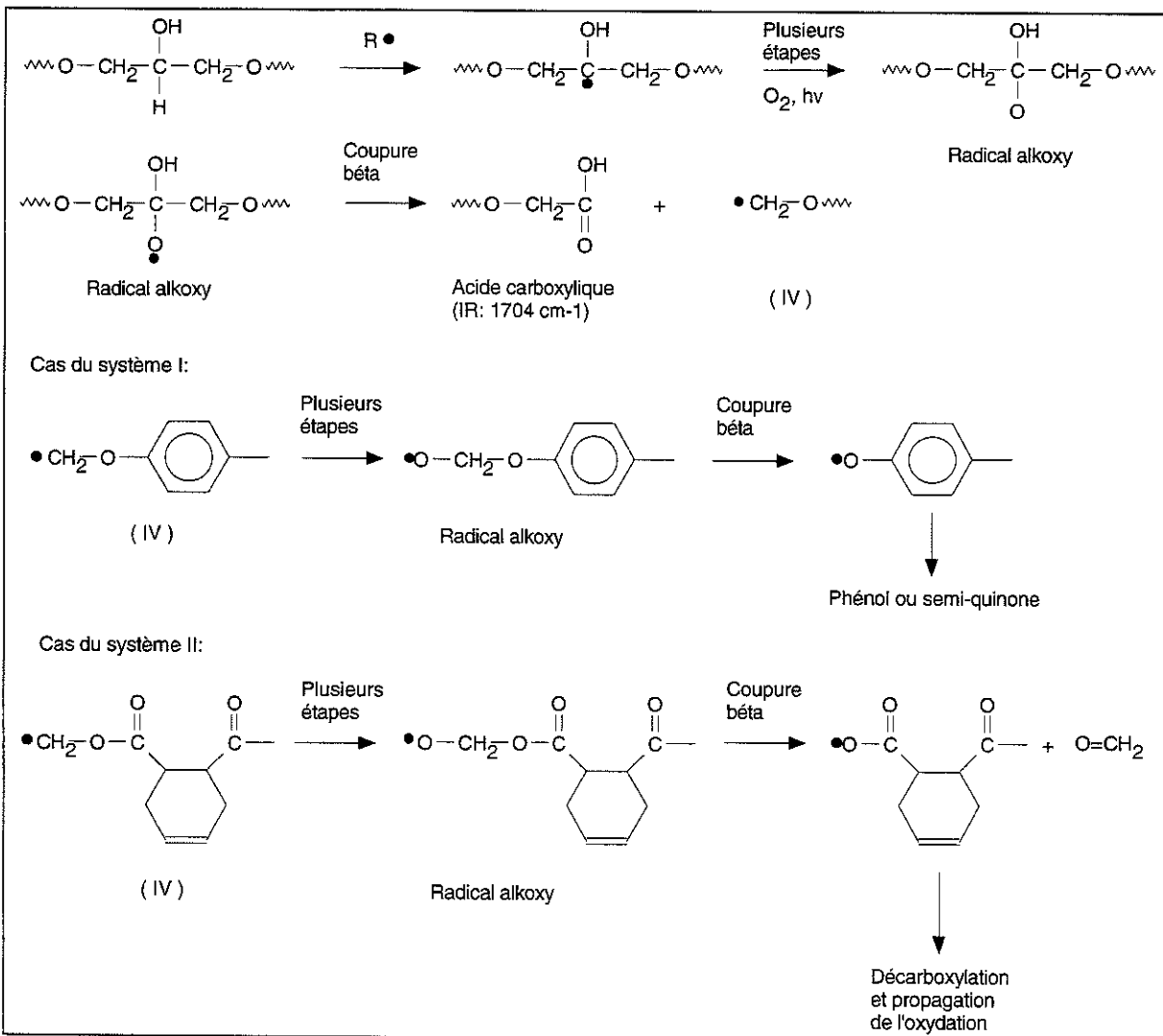
Dans le cas du mécanisme de coupure en  $\beta$ , le produit intermédiaire (II) est le plus probable, car là encore, il fait intervenir la coupure d'une liaison particulièrement affaiblie par sa double conjugaison avec les systèmes d'électrons  $\pi$  du groupement carbonyle et de la double liaison

C=C. La coupure de liaison impliquée dans le mécanisme conduisant au produit intermédiaire (III) concerne également une liaison doublement conjuguée avec deux groupements carbonyles; mais l'effet d'affaiblissement est moins fort dans le cas d'un carbonyle C=O que dans celui d'une double liaison C=C. Quant à la coupure côté carbonyle, elle est improbable car elle conduirait dans tous les cas à une décarboxylation que nous n'observons pas dans le cas du système I qui contient pourtant ces motifs.

Dans tous les cas, les produits obtenus ne sont que des produits intermédiaires pour deux raisons principales : la présence de motifs C=O conjugués fortement absorbants en UV risque de conduire à une dégradation ultérieure de ces produits; l'obtention d'un radical porté par un segment de chaîne aliphatique va conduire irrémédiablement à la propagation de l'oxydation.

### . Attaque des CH tertiaires en $\alpha$ du OH dans la chaîne principale (anoté 2b)

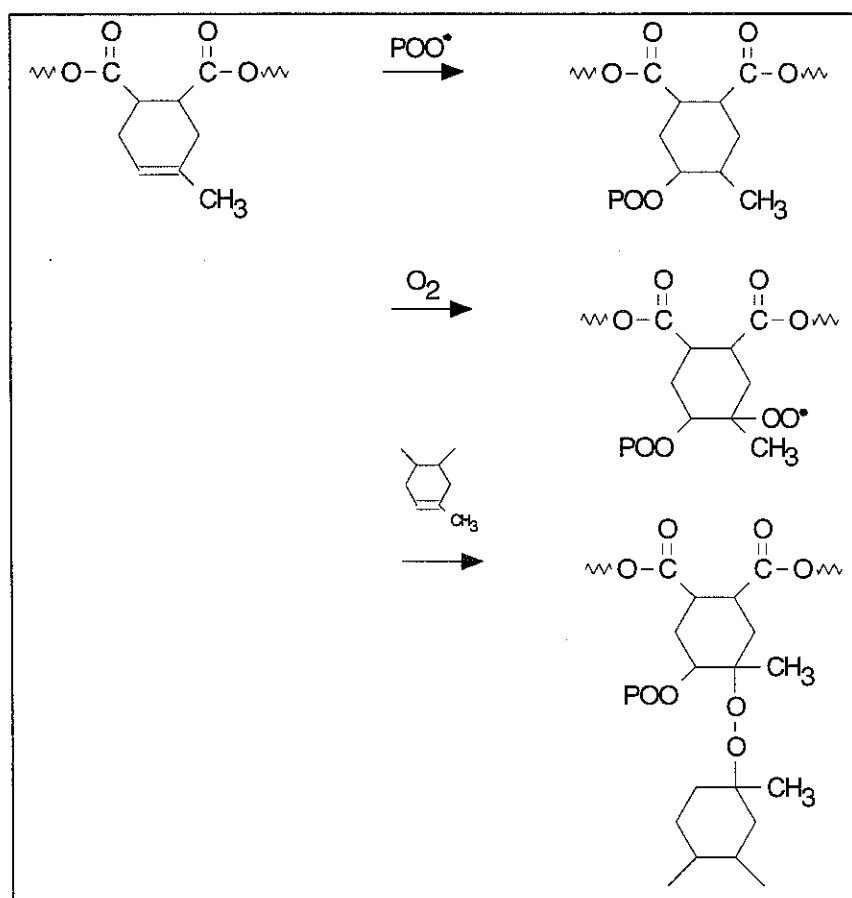
Toujours en s'appuyant sur les mécanismes classiques d'oxydation, nous présentons ci-dessous les mécanismes les plus probable suivant l'attaque radicalaire d'un hydrogène situé sur le carbone tertiaire en  $\alpha$  du motif OH situé dans la chaîne principale :



Outre la formation de l'acide carboxylique (observé à 1704 cm<sup>-1</sup> en IRTF) au cours de la première étape de ce mécanisme, nous constatons que les évolutions respectives du radical (IV) ne sont pas du tout les mêmes dans le cas du système II que dans celui du système I. En effet, le radical aryl-oxy - formé dans le cas du système I - a toutes les chances de conduire à la formation de phénol ou de semi-quinone qui sont des produits relativement stables sous UV; alors que le radical formé dans le cas du système II a toutes les chances de conduire à une décarboxylation (observée très nettement à 1739 cm<sup>-1</sup> en IRTF) et à une propagation rapide de l'oxydation du motif flexibilisateur (également observé en IRTF). **Cette différence importante de propagation de l'oxydation entre les deux systèmes, combinée avec la présence d'un plus grand nombre d'hydrogènes très labiles (types 1 et 2) dans le système II pourrait éventuellement expliquer l'oxydation plus rapide de ce système, notamment au niveau du motif flexibilisateur.**

#### . Attaque de la double liaison portée par les cycles THPA ou MTHPA

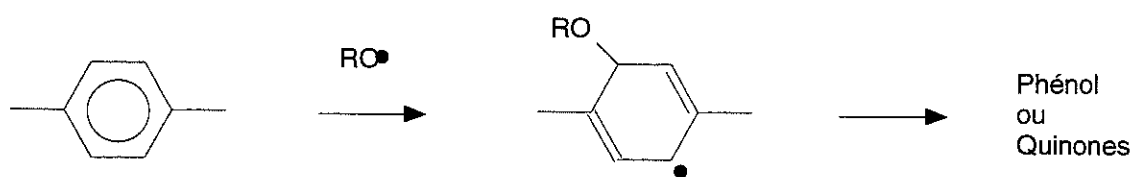
Outre les hydrogènes labiles, la double liaison portée par les cycles THPA ou MTHPA est elle aussi susceptible de subir une attaque radicalaire par un radical de type POO°. Le mécanisme correspondant a déjà été proposé lors de l'étude de la thermodégradation de ces systèmes [LE HUY-90] :



Nous avons vu au chapitre B-1 que la double liaison portée par le cycle MTHPA n'était pas facile à identifier en IRTF compte tenu des différentes configurations en présence (due au fait que les durcisseurs des système I et II ne sont pas purs mais constitués d'un mélange). Par conséquent, hormis la configuration THPA cis-dialkyl propre au flexibilisateur et identifiée à 665cm<sup>-1</sup> dont nous avons constaté la disparition, nous manquons d'éléments expérimentaux pouvant valider ou réfuter un tel mécanisme.

#### . Attaque du noyau aromatique

La présence de nombreux radicaux très réactifs comme les alcoxy (RO°) ou les hydroxyles OH° - capables de s'additionner sur les noyaux benzéniques - peut conduire à la formation de phénols ou de quinones suivant le mécanisme suivant [LE HUY-90] :



Ce mécanisme - bien qu'hypothétique - présente l'intérêt d'être le seul à expliquer la diminution d'aromaticité pouvant être à l'origine de la diminution des bandes C=C correspondantes en IR.

### III- CONCLUSIONS

1. Les systèmes époxy-anhydride bisphénoliques subissent sous UV une dégradation rapide, attribuable à la présence de **noyaux aromatiques qui jouent le rôle de chromophores photo-sensibilisateurs** : ils absorbent la lumière puis transmettent l'énergie absorbée sur les sites voisins. La fixation immédiate de l'oxygène sur les radicaux issus des processus primaires conduit à des réactions d'oxydation suivant des mécanismes classiques impliquant la formation d'hydroperoxydes instables sous UV. Leur décomposition conduit à la propagation de réaction oxydantes et à l'initiation de réactions de **photo-oxydation induite**.

2. La **photodégradation intrinsèque** - résultant de coupures de liaisons directement attribuables à l'énergie des UV absorbée par les aromatiques puis transmise à ces liaisons - **affecte principalement le motif bisphénolique**. Les mécanismes proposés rendent bien compte des disparitions de liaisons observées en IRTF ainsi que des produits formés. Par ailleurs, il semble logique que la disparition des aromatiques - résultant de mécanismes typiquement photochimiques - n'ait pas été observée en thermo-oxydation, et que d'autre part leur cinétique de disparition en photodégradation soit la même pour les deux systèmes.

3. Des considérations mécanistiques permettent de penser que la **photo-oxydation induite** - concernant l'attaque d'hydrogènes labiles par des radicaux issus de la photodégradation intrinsèque - **affecte principalement les cycles provenant des durcisseurs anhydrides**, qui

portent deux sites particulièrement oxydables. Par ailleurs, **il semble que les CH tertiaires situés en  $\alpha$  du motif OH soient également attaqués**, probablement du fait de leur position particulièrement exposée au milieu d'un long segment de chaîne linéaire. Mais la vérification expérimentale de ces présomptions reste floue du fait du nombre de réactions et de produits différents possibles ainsi que de la difficulté de les différencier en IRTF.

4. La différence entre les cinétiques de photo-oxydation des deux systèmes bisphénoliques observée en début de dégradation par IRTF peut éventuellement s'expliquer du seul point de vue de la stabilité à l'oxydation à partir des deux arguments suivants : 1- l'attaque du CH tertiaire en  $\alpha$  du motif OH ou la coupure primaire de la liaison  $\Phi\text{O-CH}_2$  conduit **dans le cas du système II à une propagation rapide de l'oxydation par le phénomène de « nibbling » (propagation linéaire en chaîne) le long du segment aliphatique du flexibilisateur alors que dans le cas du système I, la propagation est stoppée net** par la formation d'un produit phénolique (ou quinonique) stable, et non associée à la formation d'un nouveau radical (réaction de terminaison); 2- le système II possède un nombre d'hydrogènes labiles nettement plus important que le système I.

Mais la dégradation très rapide et spécifique du motif flexibilisateur peut être aussi attribuable à la **présence dans ce composé d'une structure chromophore absorbant les UV**. Cette hypothèse est appuyée par la présence d'un épaulement dans le spectre UV du durcisseur de ce système (figure 44b) comparé à celui du durcisseur du système I.

5. La dégradation de ces systèmes conduit à l'apparition de **nombreux produits d'oxydation très hydrophiles dont les principaux sont des alcools tertiaires et des phénols** présents en grande quantité et assez bien répartis dans la couche dégradée, alors que **la présence d'acides carboxyliques n'a pu être mise en évidence qu'en surface**. D'autres produits - moins hydrophiles - sont formés au cours de la dégradation, notamment des lactones (ou peresters?) identifiés à 1762  $\text{cm}^{-1}$ , des cétones à 1724  $\text{cm}^{-1}$ , des cétones conjuguées à 1690  $\text{cm}^{-1}$ , et une petite quantité d'anhydrides dont le doublet est visible à 1820 et 1785  $\text{cm}^{-1}$ .

6. **La dégradation s'est avérée fortement hétérogène** : la majeure partie des produits de dégradation est concentrée dans une couche très superficielle de quelques microns d'épaisseur. Le reste du volume se dégrade beaucoup plus lentement, probablement à cause du développement d'un écran UV en surface attribuable à la formation de produits conjugués fortement absorbants.

7. **Concernant le système cycloaliphatique**, l'absence de noyaux aromatiques explique la lenteur de la dégradation oxydative de ce système. Par ailleurs, les résultats obtenus après un an et demi d'exposition en extérieur ont permis de constater une légère dégradation attribuable à une **hydrolyse**. Cette interprétation est cohérente avec l'absence d'absorption UV par ce système et la présence de nombreux motifs esters particulièrement sensibles à l'hydrolyse.

8. **La représentativité de l'essai de laboratoire a pu être démontrée** par comparaison des spectres IR obtenus sur des films des trois systèmes exposés en laboratoire et en extérieur au mois d'août. De cette analyse nous avons pu vérifier l'excellente simulation solaire réalisée par de simples lampes à vapeur de Mercure haute pression, fournissant l'équivalent de la constante solaire à la surface des échantillons.

## **C-2 MODIFICATION DES PROPRIETES ELECTRIQUES**

L'objectif de cette seconde partie est de déterminer le **mode de dégradation des propriétés isolantes sous UV**. Pour cela, nous analyserons expérimentalement les **conséquences de la photodégradation sur les propriétés électriques de surface** de nos trois systèmes époxy-anhydride. A la lumière des résultats obtenus, et en s'appuyant sur les conclusions de la partie chimique C-1, nous discuterons à la fin de cette partie le mode de dégradation des propriétés isolantes sous UV.

## I- EVOLUTION DE LA CONDUCTION SUPERFICIELLE

La technique de caractérisation principalement employée dans ce paragraphe est le déclin de potentiel de surface décrit dans la partie B-2. Cette technique, principalement qualitative, ne permet pas de mesurer une résistance de surface. Des mesures de courants de surface ont donc été effectuées afin d'obtenir un aspect quantitatif de la dégradation et une confirmation des résultats obtenus par déclin de potentiel.

### I-1 Mesures de Déclin de Potentiel de Surface (DPS)

Seuls les systèmes bisphénoliques ont été traités ici. Le système cycloaliphatique ayant fait preuve d'une évolution extrêmement lente en IR et en déclin de potentiel (très faible évolution au bout de 500 heures d'irradiation...), il était plus judicieux de choisir les deux systèmes à évolution plus rapide pour étudier l'influence de la dégradation sur les propriétés électriques.

#### I-1-1 Influence de l'irradiation

Les courbes  $V(t)$  obtenues à différents temps d'irradiation sont représentées figure 49a pour le système I. Nous constatons que la vitesse de neutralisation des charges augmente fortement.

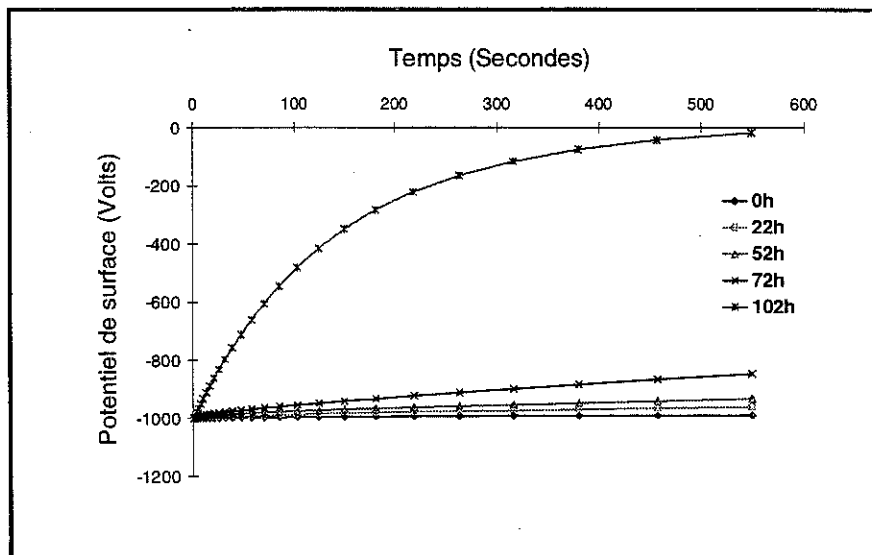


Figure 49a Evolution des courbes de Déclin de Potentiel de Surface (Système I)  
(Mesures réalisées à 50%HR)

La figure 49b montre les mêmes courbes en représentation  $\text{Log}(V/V_0)=f(t)$ . Nous constatons que la courbe obtenue à 102h varie linéairement avec le temps, ce qui témoigne d'un déclin de type exponentiel  $V=V_0\exp(-kt)$ . Les courbes obtenues avant 100 heures sont différentes : après un régime transitoire plus ou moins rapide, le déclin devient exponentiel aux temps longs.

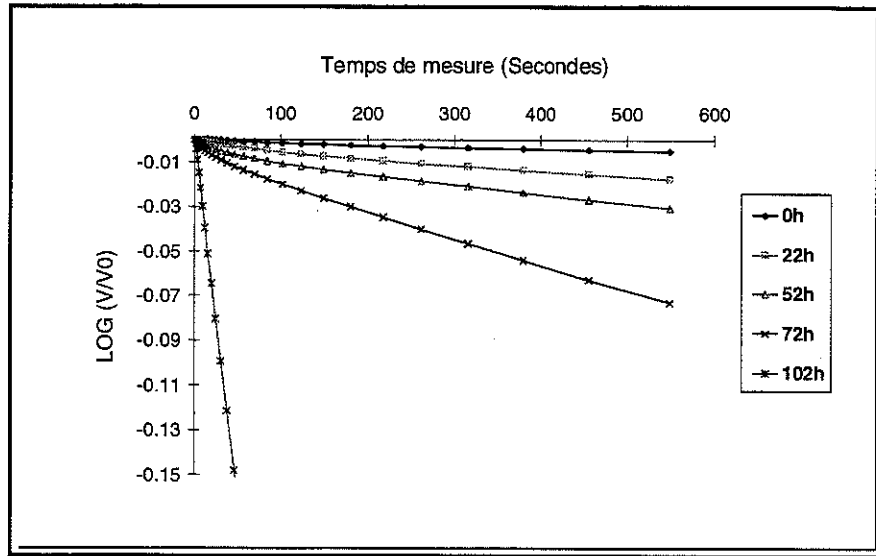


Figure 49b Evolution des courbes  $\text{Log}(V/V_0)=f(t)$  à 50%HR (Système I)

Ces observations paraissent - au premier abord - correctement illustrer la théorie de Molinié sur le déclin de potentiel d'éprouvettes présentant une conduction de surface [MOLINIE-92] :  
 - aux temps courts, le déclin est dominé par des phénomènes de polarisation volumique lente  
 - aux temps longs, il est gouverné par la conduction de surface.

Cependant, le phénomène de polarisation semble insuffisant pour expliquer l'évolution du déclin de potentiel avec l'irradiation aux temps courts. Des phénomènes transitoires tel que l'évolution du profil de charge aux premiers instants du déclin contribuent probablement à l'allure non linéaire des courbes de déclin de potentiel aux temps courts.

Les deux systèmes I et II ont une évolution similaire en allure et en amplitude, mais l'augmentation de vitesse de neutralisation des charges s'est avérée plus précoce et plus importante dans le cas du système II (figure 50a). Les vitesses reportées ont été évaluées à partir de la mesure de la pente à l'origine des courbes de déclin de potentiel  $V=f(t)$ .

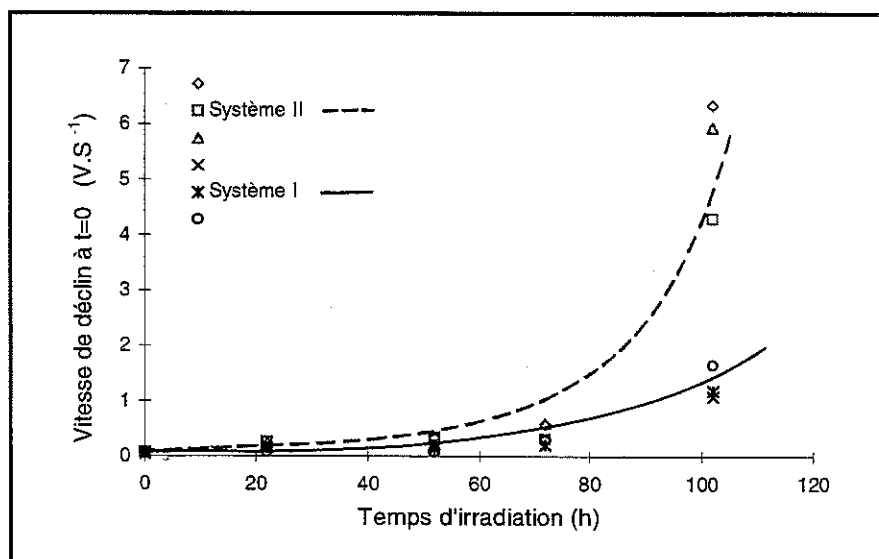
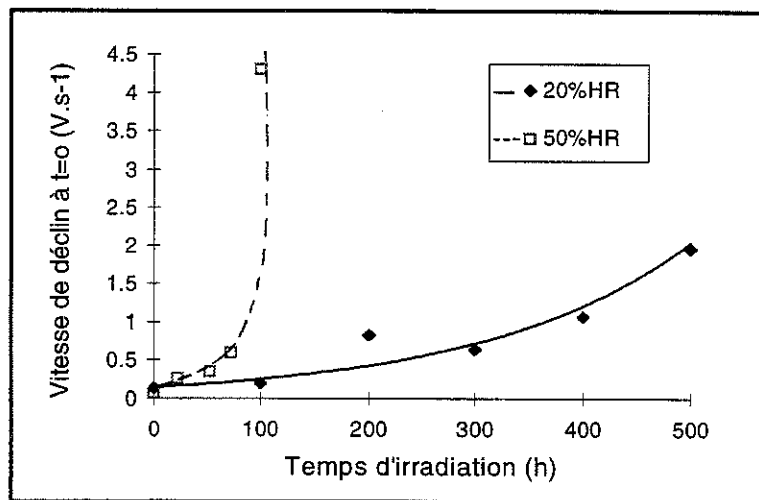


Figure 50a Evolution des vitesses de DPS avec le temps d'irradiation (mesures réalisées à 50%HR)



Si l'on effectue les mêmes mesures à 20%HR (après un conditionnement d'au moins 5h au préalable), nous obtenons par contre une évolution plus lente (figure 50b).

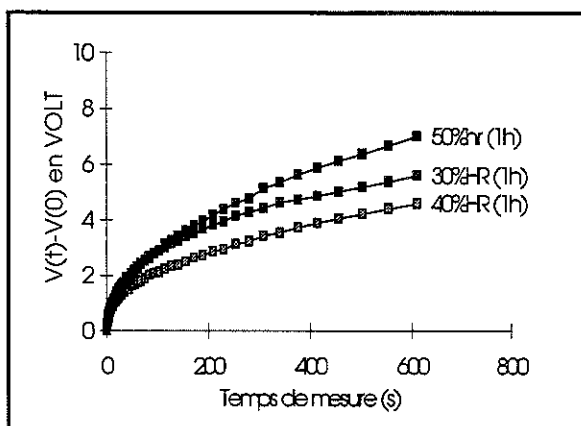


**Figure 50b** Evolution des vitesses de DPS avec le temps d'irradiation  
Influence de l'humidité relative (à 20%HR et 50%HR)- Système II

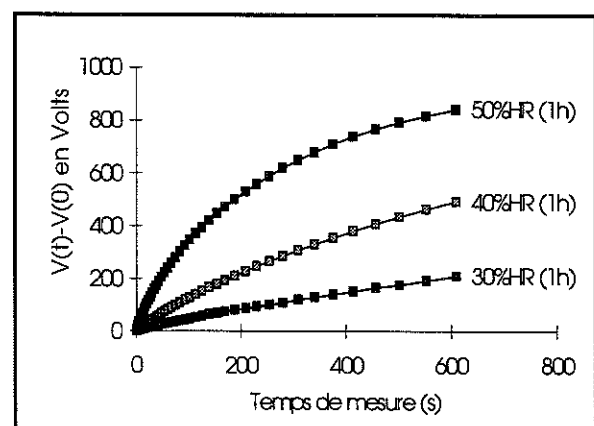
Nous constatons que l'humidité a une influence prépondérante sur les propriétés d'écoulement de charges mesurées par DPS sur les éprouvettes vieilles, ce que nous nous proposons d'analyser plus en détail dans le paragraphe suivant.

### I-1-2 Influence de l'humidité à différents états de dégradation

Au fur et à mesure de la dégradation de nos éprouvettes, nous avons pu constater une influence de plus en plus importante de l'humidité. La figure 51 illustre l'influence de l'humidité relative sur les courbes DPS enregistrées sur des éprouvettes neuves (51a) et vieilles (51b). Les temps de conditionnement sont ici assez courts (environ 1 heure), ce qui témoigne de la rapidité de réponse des éprouvettes vieilles.



**Figure 51a** Influence de l'humidité sur des éprouvettes neuves



**Figure 51b** Influence de l'humidité sur des éprouvettes vieilles

L'écart entre les ordres de grandeur des ordonnées des deux figures 23a et 23b donne une idée de l'importance du phénomène.

Pour évaluer la sensibilité à l'humidité en fonction de l'état de dégradation de la surface, nous avons réalisé des mesures à différentes humidités sur des systèmes dégradés à différents temps d'irradiation. La figure 52 illustre la perte de potentiel au bout de 10 minutes  $\Delta V(10mn) = V(10mn) - V_0$  - indicative de la vitesse du déclin - sur des éprouvettes vieilles à des temps différents, en fonction de l'humidité.

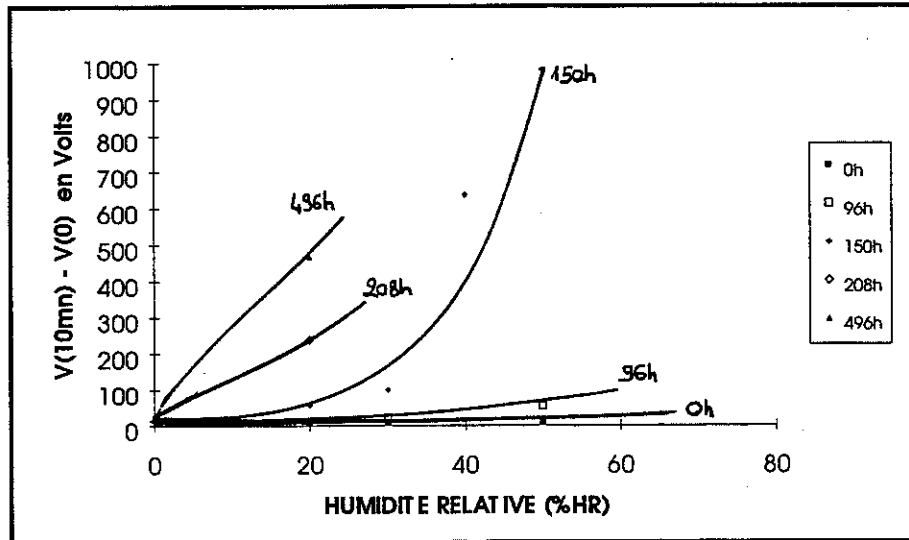


Figure 52 Influence de l'humidité sur des éprouvettes vieilles à des temps différents (0h, 96h, 150h, 208h, 496h)

Nous constatons qu'effectivement, la sensibilité à l'humidité augmente rapidement avec l'état de dégradation de la surface.

Les mesures DPS effectuées à différentes humidités sur des éprouvettes vieilles 160h sous UV sont présentées en représentation  $\log V/V_0 = f(t)$  figure 53a. Nous constatons que presque toutes les courbes sont proches de droites, témoignant d'un déclin de « nature » exponentielle.

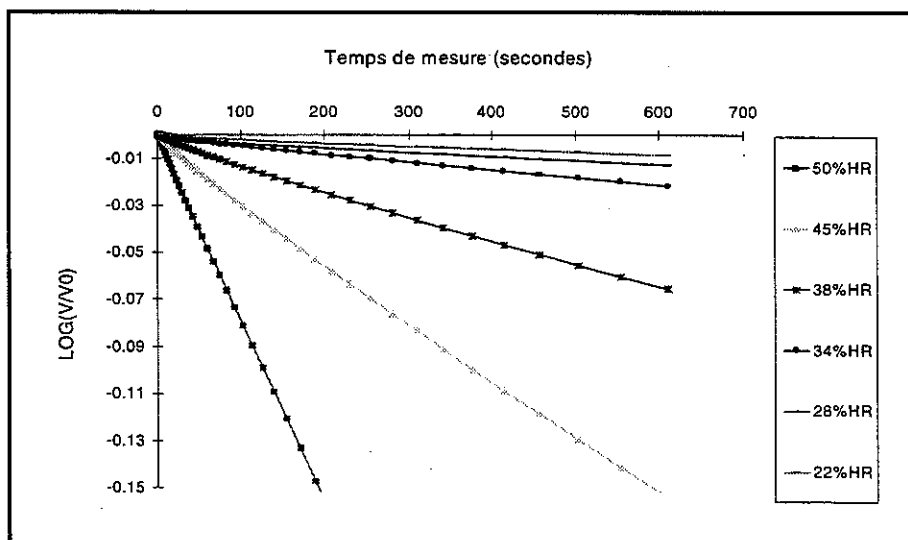
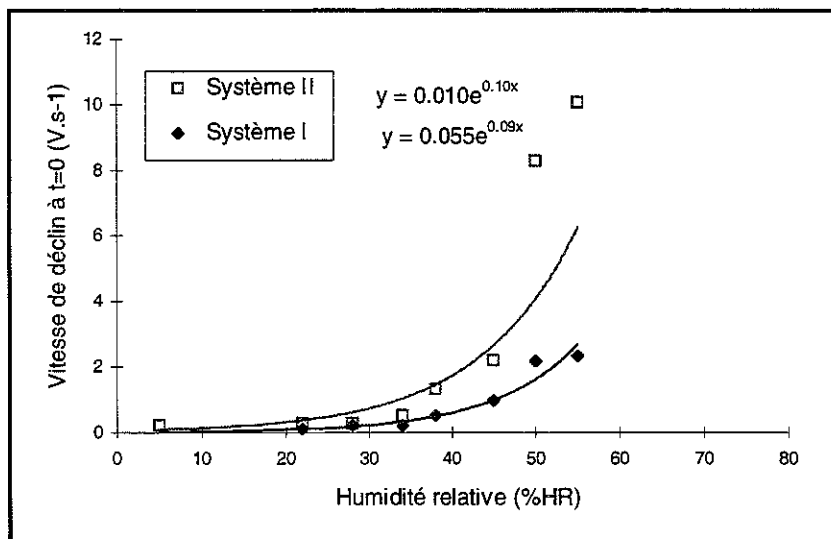


Figure 53a Influence de l'humidité sur les courbes  $\log(V/V_0)$  (éprouvettes vieilles 160h sous UV - système I)

L'évolution de la vitesse du déclin de potentiel (pente à l'origine des droites  $V=f(t)$  en fonction du %HR est présentée figure 53b. Nous remarquons que son évolution est pratiquement exponentielle en fonction du taux d'humidité relative.



**Figure 53b** Influence de l'humidité sur la vitesse de déclin  
Mesures réalisées sur des éprouvettes vieilles 160h

Nous constatons également une sensibilité plus importante à l'humidité du système II par rapport au système I. Ceci est en accord avec le fait observé en IR que pour un même temps d'irradiation le système II est davantage dégradé par rapport au système I.

### I-1-3 Aspect topographique de la neutralisation des charges

Depuis que la technique du déclin de potentiel existe, de nombreuses polémiques ont eu lieu concernant le mode d'écoulement des charges et sa topographie: s'agit-il d'injection de charges en volume à des niveaux de pièges plus ou moins profonds? Ou bien s'agit-il de relaxation des charges par simple polarisation volumique? Ou bien peut-on plutôt parler d'écoulement de charges en surface par des mécanismes de conduction? Selon les matériaux, les géométries d'éprouvettes et les conditions opératoires utilisées, toutes les théories ont été défendues avec plus ou moins de succès. D'autre part, il est possible que plusieurs de ces phénomènes coexistent. Mais dans notre cas (éprouvettes épaisses et dégradation essentiellement superficielle), l'hypothèse de l'écoulement des charges le long de la surface par conduction superficielle paraissait particulièrement favorisée. Nous avons donc réalisé quelques expériences pour tenter d'en évaluer la validité. En particulier, nous avons vu (figure 51b) l'influence de l'humidité sur les éprouvettes vieilles. Nous avons donc pensé à utiliser la comparaison des cinétiques d'absorption d'eau en volume et en surface pour évaluer l'aspect volumique ou superficiel de la neutralisation des charges.

### a. Comparaison à la cinétique d'absorption d'eau.

L'absorption d'eau par les polymères suit classiquement une courbe du type:

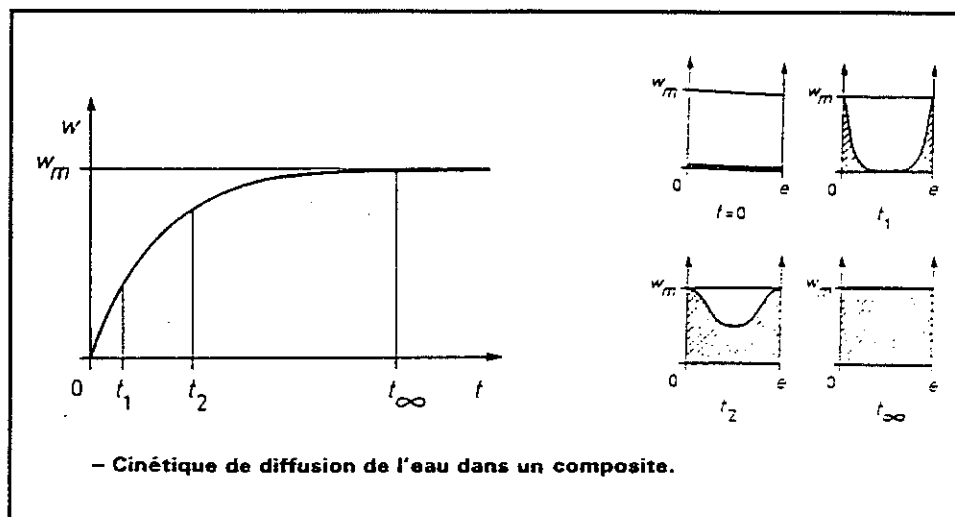


Figure 54 Absorption d'eau par les polymères (courbe type) [VERDU]

L'équilibre est atteint lorsque la prise d'eau se stabilise à la valeur palier. Mais l'eau absorbée est constituée de deux composantes:

- l'eau adsorbée en surface qui a une cinétique rapide mais une masse négligeable
- l'eau absorbée en volume qui a une cinétique lente, mais représente l'essentiel de la masse totale absorbée.

Afin d'évaluer les rôles respectifs de la surface et du volume dans la neutralisation des charges responsable du déclin de potentiel de surface de nos éprouvettes vieilles, nous avons procédé au suivi en fonction du temps de conditionnement à un %HR fixé:

- de la quantité d'eau absorbée (par gravimétrie)
- du déclin de potentiel.

Le cycle de conditionnement imposé a été le suivant:

- vieillessement sous UV, à 10%HR et 50°C (parallèlement, conditionnement des éprouvettes de référence non vieilles dans la même enceinte, à 10%HR et 50°C)
- conditionnement des éprouvettes neuves et vieilles à 50%HR et 25°C -pour ré-initialisation- jusqu'à l'équilibre (phase « 1ère prise d'eau »)
- séchage à 10%HR et 50°C jusqu'à atteinte de l'équilibre (phase « séchage »)
- conditionnement à 50%HR et 25°C jusqu'à l'équilibre (phase « reprise d'humidité »)

L'expérience a été réalisée en parallèle sur des éprouvettes neuves et vieilles 100h sous UV. Les résultats obtenus respectivement par gravimétrie et par Déclin de Potentiel sont présentés figures 55 et 56.

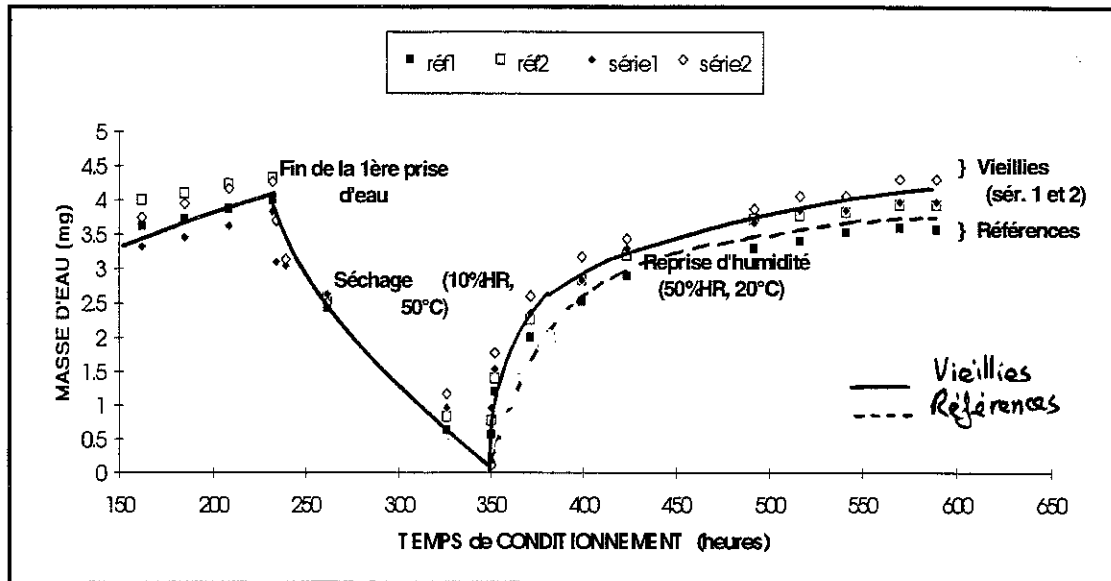


Figure 55 Désorption et absorption d'eau par gravimétrie (système II)  
Eprouvettes neuves (réf.1 et réf.2) et vieilles 100h (sér.1 et sér.2)

Nous constatons que la courbe d'absorption d'eau (indexée "Reprise d'humidité" sur le graphe) a bien l'allure classique rappelée figure 54, et que la cinétique d'absorption d'eau est semblable pour les échantillons neufs ou vieillis. Seule la masse d'eau totale atteinte à l'équilibre est légèrement supérieure dans le cas des éprouvettes vieilles par rapport aux neuves. Tout ceci s'explique par le fait que la couche dégradée étant extrêmement fine par rapport à l'épaisseur totale de l'échantillon (quelques microns par rapport à 7 millimètres), la différence de quantité d'eau absorbée due à cette couche est très faible par rapport à la masse absorbée dans tout le volume.

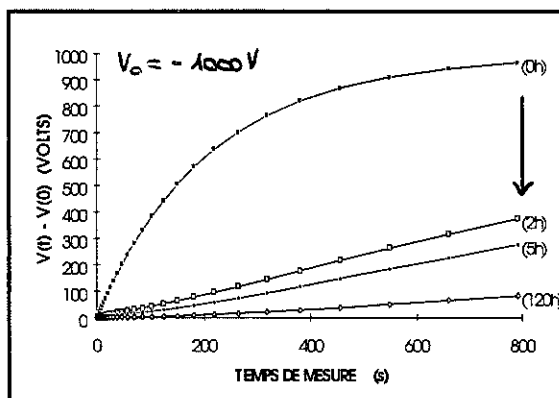


Figure 56a Influence du séchage (10%HR)

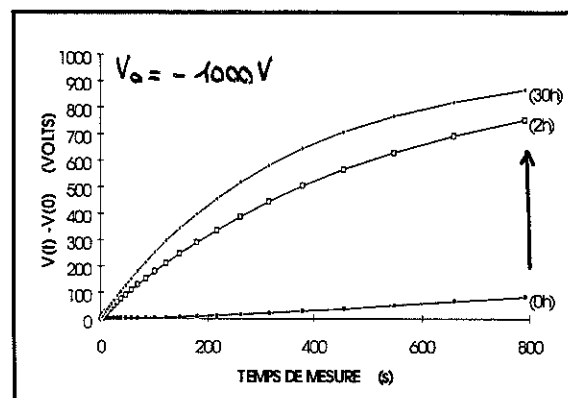


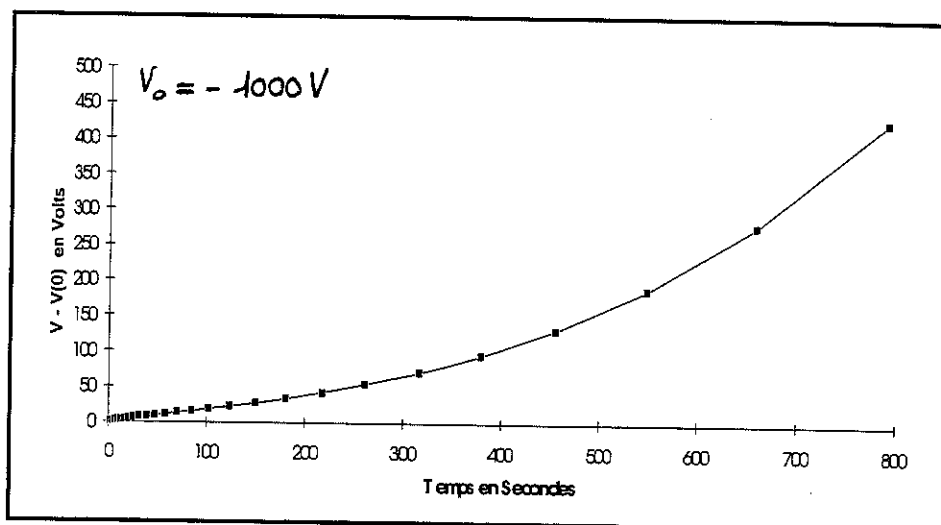
Figure 56b Influence de la réhumidification

Nous vérifions que contrairement aux éprouvettes neuves qui restent insensibles à la prise d'eau, les courbes DPS des éprouvettes vieilles ont une évolution fulgurante avec le temps de conditionnement à l'humidité (figure 56).

Nous constatons par exemple dans le cas de la réhumidification, qu'au bout de deux heures seulement, l'absorption d'eau est encore minimale (on peut dire que l'eau n'a pas encore été absorbée en volume) alors que les courbes DPS ont déjà fortement évolué (figures 55 et 56b).

Ce résultat démontre que l'écoulement des charges se déroule bien en surface et non en volume. Par contre, la réversibilité semble ne pas être totale puisqu'au bout de 30 heures de ré-humidification la courbe DPS n'a pas exactement retrouvé l'allure de la courbe enregistrée au même taux d'humidité juste avant d'entamer le séchage (courbe indexée 0h figure 56a).

Une autre expérience nous a permis de visualiser la prise d'eau "in situ" de la surface, par mesure du déclin de potentiel de surface en fonction du temps de conditionnement à un %HR fixé. L'éprouvette a été préalablement séchée, et nous l'avons brusquement plongée dans une atmosphère régulée à 50%HR. L'enregistrement de la courbe de DPS s'est donc fait en parallèle avec la reprise d'humidité de l'éprouvette (figure 57).



**Figure 57** Courbe DPS d'une éprouvette préalablement séchée et brusquement plongée dans une atmosphère à 50%HR

Nous constatons une allure de courbe DPS très inhabituelle (voir figure 49a) qui illustre particulièrement bien l'augmentation progressive de la conductibilité de surface au fur et à mesure de l'humidification de l'éprouvette.

### b. Domaine de validité du phénomène « conduction de surface »

Nous avons constaté figure 49b que les déclins ne devenaient exponentiels qu'à partir d'un état de dégradation d'environ 100h. A 160h par contre, les déclins mesurés à différentes humidités relatives (voir figure 53a) sont presque tous exponentiels et nous pouvons écrire:

$$V = V_0 \cdot \exp -t / \tau$$

où  $\tau$  est la constante de temps caractéristique de la décharge .

Si l'on représente maintenant  $\tau$  en fonction du taux d'humidité relative (figure 58) nous constatons une évolution exponentielle :

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp -a(\%HR) = \tau_0 \cdot \exp -aX, \text{ avec } X = \%HR$$

## II- DISCUSSION : Mode de dégradation des propriétés isolantes

Les résultats obtenus en IRTF ont montré que les systèmes I et II subissaient une forte dégradation sous UV dès les premières heures d'exposition. Cette dégradation se traduit au niveau structural par l'apparition de nombreux produits oxygénés (OH, C=O, O=C-OH, ...) indicateurs d'une forte oxydation.

Nous nous intéressons ici au mode de dégradation des propriétés isolantes de nos systèmes sous l'action des UV, c'est à dire à la manière dont les transformations chimiques observées affectent les propriétés isolantes.

Les résultats présentés au II font ressortir la sensibilité croissante des éprouvettes vieillies à l'humidité au fur et à mesure de la dégradation. Nous avons vu en effet que si le caractère isolant était conservé -malgré la dégradation- aux faibles taux d'humidité relative, nos éprouvettes vieillies faisaient preuve par contre d'une forte diminution de leurs propriétés isolantes à des taux d'humidité moyens et élevés. Bien entendu, les propriétés isolantes d'éprouvettes neuves ne sont initialement pas du tout affectées par de telles variations du taux d'humidité relative. Par ailleurs, nous avons démontré aussi bien en IRTF qu'avec les mesures DPS que la dégradation induite par les UV n'affectait qu'une couche très fine en surface des éprouvettes.

**L'hydrophilie de la surface nous est donc apparue comme étant le paramètre-clé contrôlant la dégradation des propriétés isolantes des résines époxy-anhydride.**

L'hydrophilie d'un polymère se mesure généralement par la teneur en eau, à l'équilibre, à une humidité relative constante X. Mais des travaux antérieurs [VAN KREVELEN-76] ont montré que cette hydrophilie pouvait par ailleurs être calculée à partir des considérations suivantes sur la structure chimique :

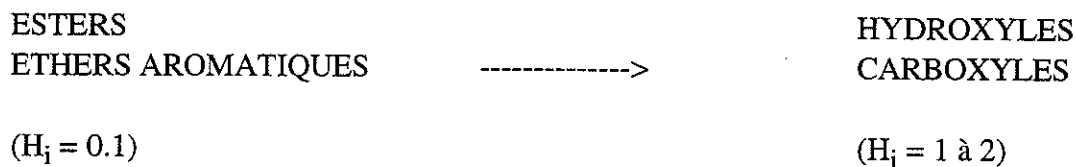
si le polymère a un motif constitutif de masse M contenant les groupes structuraux i, k, k, alors le nombre de moles d'H<sub>2</sub>O absorbées par cette unité de base est:

$$H = a_i H_i + a_j H_j + a_k H_k$$

où H<sub>i</sub> est le nombre de molécules d'eau fixées par le groupe i et a<sub>i</sub> le nombre de groupes i dans le motif constitutif.

En faisant l'hypothèse que les contributions des différents groupes sont indépendantes, il est donc possible de calculer l'hydrophilie du polymère à partir de la connaissance de sa structure chimique de base [VERDU]. Les valeurs respectives des H<sub>i</sub> sont disponibles dans la littérature (voir tableau 8 partie C-1 §I-1-2) [VAN KREVELEN-76].

Les analyses FTIR présentées respectivement en B-1 et dans la partie C-1 de ce chapitre nous ont permis de déterminer d'une part les unités constitutives des systèmes I et II et d'autre part le bilan structural de la dégradation de ces systèmes :



Les groupes acides et hydroxyles absorbant 10 fois plus de moles d' $H_2O$  que les esters ou éther aromatiques initiaux, l'hydrophilie de nos résines est donc considérablement augmentée par photooxydation. Nous comprenons également que davantage de sites hydrophiles soient formés dans le cas du système II puisque nous avons vu que ce système produisait davantage de produits hydroxyles sous UV pour un temps d'irradiation donné (figure 38d). Enfin, la sensibilité plus importante à l'humidité de ce système pour un état de dégradation fixé s'explique également par la présence de produits hydrophiles en plus grande concentration à la surface.

Nous déduisons de tout ceci qu'en théorie, à partir de la connaissance précise des mécanismes de dégradation impliqués (fonctions attaquées, produits obtenus,...), il est possible de calculer l'hydrophilie au fur et à mesure de la dégradation et donc de faire quelques prédictions sur la diminution des propriétés d'isolation de surface qui en résulte. En pratique, une telle démarche paraît difficile du fait de la difficulté de connaître la répartition des différents motifs chimiques en surface et surtout de savoir quelle "épaisseur de la surface" doit être considérée pour le calcul...

Cependant, les résultats obtenus avec les systèmes I, II et III permettent d'avancer que **l'évaluation de la dégradation par le critère "hydrophilie de surface" est tout à fait valable pour évaluer -au moins sur le plan qualitatif- la dégradation relative des propriétés isolantes de ces trois systèmes.**





# **D- DEGRADATION SOUS CHAMP ELECTRIQUE**

## **I ESSAIS SOUS CONTRAINTES COMBINEES UV+CHAMP**

- I-1 Essai en laboratoire
- I-2 Essai sur site

## **II ESSAI SOUS CONTRAINTE ELECTRIQUE SEULE**

- II-1 Conditions opératoires
- II-2 Résultats
- II-3 Conclusion

## **III- DISCUSSION**

- III-1 Interprétation des résultats
- III-2 Mécanismes impliqués
- III-3 UV et champ électrique : synergie ou antagonisme ?



Dans le chapitre précédent - dégradation sous UV - nous avons pu qualifier le vieillissement sous UV de nos systèmes : initiation de la dégradation, nature et répartition des produits formés, et mode de dégradation des propriétés isolantes associé. Le chapitre que nous abordons maintenant a pour objectif de qualifier le mode de dégradation de ces systèmes sous contraintes combinées champ électrique tangentiel et contraintes d'environnement telles que UV, poussières et humidité.

Dans une première partie, nous présentons les résultats obtenus au cours d'essais de vieillissement sous contraintes combinées UV et champ électrique tangentiel réalisés en laboratoire et sur site.

Dans une seconde partie, nous abordons les observations et les analyses réalisées au terme d'un essai de vieillissement sous champ électrique tangentiel seul - sans UV ni fortes variations d'humidité -.

La technique de Déclin de Potentiel de Surface a été utilisée pour qualifier l'évolution des propriétés d'isolation de surface des éprouvettes vieilles dans les différents essais. Par ailleurs, les techniques de caractérisation chimique principalement utilisées dans ce chapitre sont l'IRTF par Réflexion Totale Atténuée (plus connue sous la dénomination anglophone ATR) et la microanalyse X associée au Microscope Electronique à Balayage (MEB). L'intérêt majeur de ces deux techniques est de pouvoir réaliser des analyses de la surface sur des zones très locales ce qui permet - entre autre - d'analyser la composition chimique au voisinage immédiat des électrodes.

# I- ESSAIS SOUS CONTRAINTES COMBINEES UV+CHAMP

## I-1 Essai en laboratoire

Dans tout ce paragraphe, le dispositif de vieillissement utilisé est “ l'enceinte de vieillissement en laboratoire ” décrite au chapitre B (B-2, § I-1, figure 1), et les éprouvettes sont celles décrites dans ce même chapitre (§I-1, figure 13).

### I-1-1 Conditions opératoires

Le vieillissement d'isolateurs placés sous champ électrique a généralement pour caractéristique d'être d'abord très lent (longue phase “ silencieuse ”), puis brutalement très rapide, d'où la difficulté de le mettre en évidence et de le caractériser. Afin de déterminer le mieux possible l'action du champ par rapport à celle des UV, nous nous sommes placés dans les conditions de vieillissement qui nous semblaient être les plus favorables à son développement :

- choix du matériau le plus sensible à l'oxydation sous UV (système II)
- application d'une contrainte électrique assez élevée (8kV efficaces sur 15mm)
- alternance toutes les 3h de phases sèches (20%HR) et très humides (100%HR)
- durée de vieillissement longue (2 mois sous tension, dont 500h sous UV)

Au total, 9 éprouvettes ont subi le cycle climatique précisé ci-dessus, parmi lesquelles 6 étaient placées sous tension électrique, et 3 hors tension. En outre, l'absence de décharges a pu être vérifiée pendant toute l'expérience grâce à un détecteur de décharges placé dans l'enceinte et relié à un relais chargé de couper l'alimentation à la moindre décharge.

### I-1-2 Choix des techniques d'analyse

Concernant la caractérisation chimique, les méthodes d'analyse se devaient d'être les mieux adaptées possibles à la détection d'une action éventuelle du champ électrique. Or si le champ - alternatif - devait se manifester, nous pouvons nous attendre en premier lieu à une action plutôt locale au voisinage des électrodes. Nous avons donc recherché des techniques d'analyse locale permettant d'analyser et de comparer la composition chimique du polymère au voisinage des électrodes avec celle du centre des éprouvettes (figure 61).

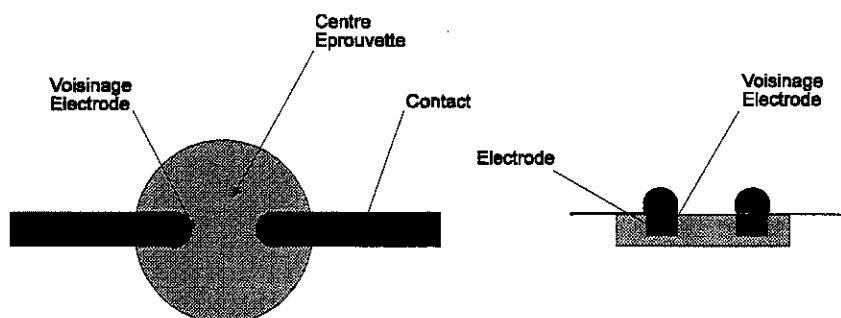


Figure 61 Analyses près de l'électrode et au centre des éprouvettes

Les techniques d'analyse choisies sont:

- la micro-spectrophotométrie IRTF par ATR (Attenuated Total Reflectance)
- la microanalyse X associée au Microscope Electronique à Balayage

Les principes de ces deux techniques sont décrits au chapitre B (B-2).

Concernant la caractérisation des propriétés électriques, nous avons démontré au chapitre C l'aptitude de la technique DPS à rendre compte de l'état de conductivité de la surface au cours du vieillissement UV. Nous utiliserons donc de nouveau cette technique dans les essais sous contraintes combinées pour évaluer le vieillissement d'un point de vue électrique.

### I-1-3 Observation microscopique et analyses chimiques

#### . *Observation des transformations morphologiques de la surface (MEB)*

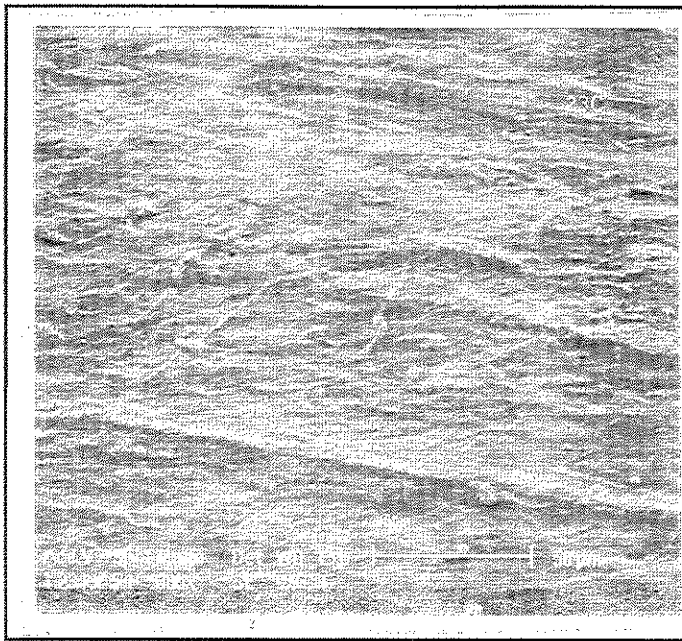
Au terme de l'essai, nous avons observé d'importantes transformations morphologiques de toute la surface des éprouvettes: la surface paraît plus lisse, mais présente de nombreuses crevasses (figure 62a). Ces observations sont indicatives de la formation d'une peau superficielle craquelée en de nombreux points. Au niveau de l'interface, dans le cas des éprouvettes vieilles sous UV+champ comme dans celui d'éprouvettes vieilles sous UV seuls, nous observons une forte dégradation impliquant parfois un décollement de la résine (figure 62b). Aucune différence flagrante ni reproductible n'a été observée entre les éprouvettes vieilles sous UV+champ par rapport à celles vieilles simplement sous UV.

#### . *Microanalyse X par dispersion d'énergie (MEB)*

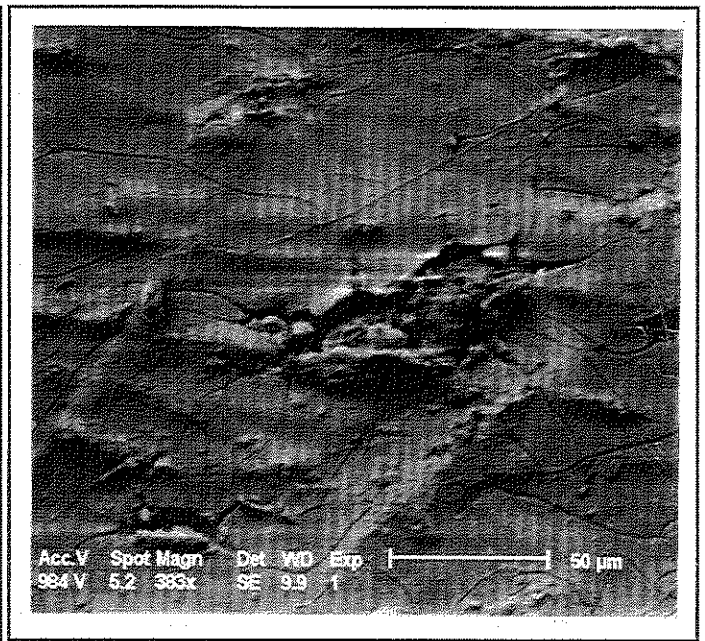
Le tableau 10 donne les résultats obtenus par micro-analyse X au centre et au voisinage des électrodes pour trois éprouvettes vieilles sous UV et sous tension électrique. Les valeurs présentées sont des moyennes sur six à neuf mesures (deux à trois mesures par éprouvette et par zone, sur trois éprouvettes) ainsi que la fourchette de pourcentage la plus représentée. On donne également les valeurs moyennes mesurées sur trois éprouvettes vieilles sous UV seuls, ainsi que les valeurs de référence mesurées sur une éprouvette neuve.

| VIEILLISSEMENT | CENTRE EPROUVETTE      |                                     | VOISINAGE ELECTRODES |                                     |
|----------------|------------------------|-------------------------------------|----------------------|-------------------------------------|
|                | Moyenne                | [Fourchette la plus représentative] | Moyenne              | [Fourchette la plus représentative] |
| Neuves         | 50%C<br>50%O           | [49 - 51] %C<br>[49 - 51] %O        | 52%C<br>48%O         | [51 - 53] %C<br>[47 - 49] %O        |
| UV             | 36%C<br>64%O           | [35 - 40] %C<br>[60 - 65] %O        | 45%C<br>55%O         | [40 - 45] %C<br>[55 - 65] %O        |
| UV + Champ     | Très grande dispersion | [45 - 60] %C<br>[40 - 55] %O        | 52%C<br>48%O         | [50 - 55] %C<br>[45 - 50] %O        |

Tableau 10 Résultats de Microanalyse X

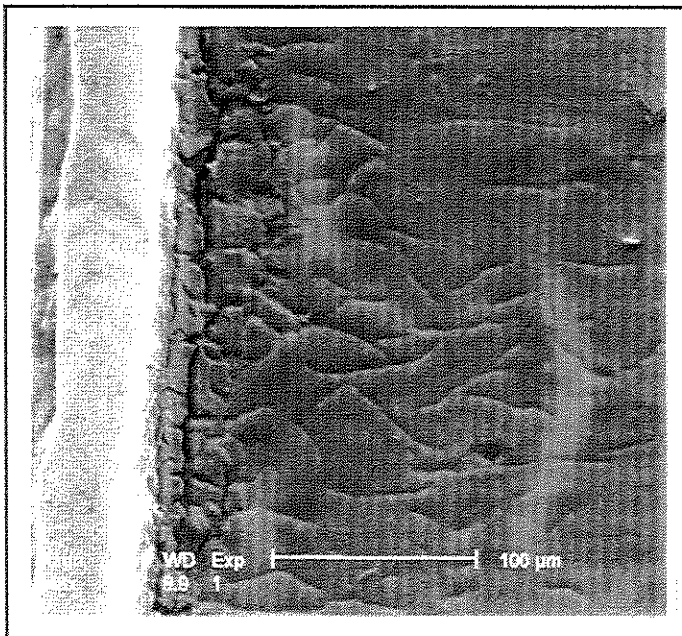


Surface neuve

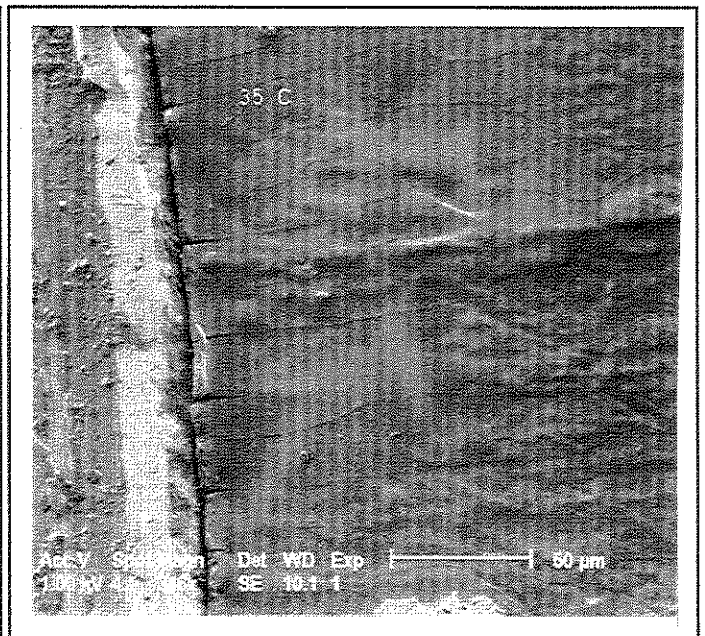


Surface vieillie et lavée avec du méthanol

**Figure 62a** Observation de l'état de surface d'éprouvettes neuves puis vieilles 2 mois en enceinte de laboratoire (dont 500h UV)



Interface vieillie sous UV seuls (non lavée)



Interface vieillie sous UV+champ (non lavée)

**Figure 62b** Allure de l'interface après vieillissement sous UV seuls, et sous UV+champ

## **. Interprétation des résultats de microanalyse X**

Plusieurs observations peuvent être faites à partir des résultats présentés tableau 10 :

1. La microanalyse X est apte à rendre compte de l'état d'oxydation de la surface (nette augmentation du rapport O/C entre l'état vieilli UV et l'état neuf).

2. Les écarts très importants entre les mesures réalisées sur les échantillons vieillis (par rapport à ceux déterminés sur éprouvettes neuves) témoignent de l'hétérogénéité importante de la dégradation de la surface; cette hétérogénéité peut être imputée au cycle de forte humidité impliquant la présence de gouttes d'eau en surface capables de dissoudre ou de laver une partie des produits de dégradation; deux arguments militent en faveur de cette explication:

- d'autres mesures réalisées dans les mêmes conditions sur des éprouvettes vieilles sous UV en atmosphère non condensante ont des écarts aussi faibles (de l'ordre de 1%) que ceux mesurés sur des éprouvettes neuves

- des observations au microscope optique (figure 63a) ou électronique (figure 63b) ont montré la présence de " ronds " sur la surface attribuables aux marques laissées par des gouttes d'eau s'étant évaporées après avoir rassemblé un certain nombre de produits oxydés; cette interprétation est renforcée par les résultats de la microanalyse X réalisée au centre du rond et " dans " son bord (figure 63b): le rapport O/C mesuré dans le bord est nettement inférieur à celui mesuré au centre de l'anneau. Par ailleurs, l'observation microscopique au MEB montre un état de surface encore crevassé mais qui apparaît comme " décapé " par rapport à la surface environnante très perturbée et très oxydée.

3. Une tendance semble se dessiner à partir de la comparaison de toutes les mesures réalisées. Il semblerait en effet que la région proche de l'électrode des éprouvettes vieilles sous UV + champ soit en moyenne nettement plus riche en carbone qu'en oxygène, par comparaison avec le reste de l'éprouvette ou avec la même zone sur des éprouvettes simplement vieilles sous UV (tableau 10, zones grisées). Cependant, la dispersion des mesures (représentative de l'hétérogénéité des surfaces vieilles) laisse subsister le doute.

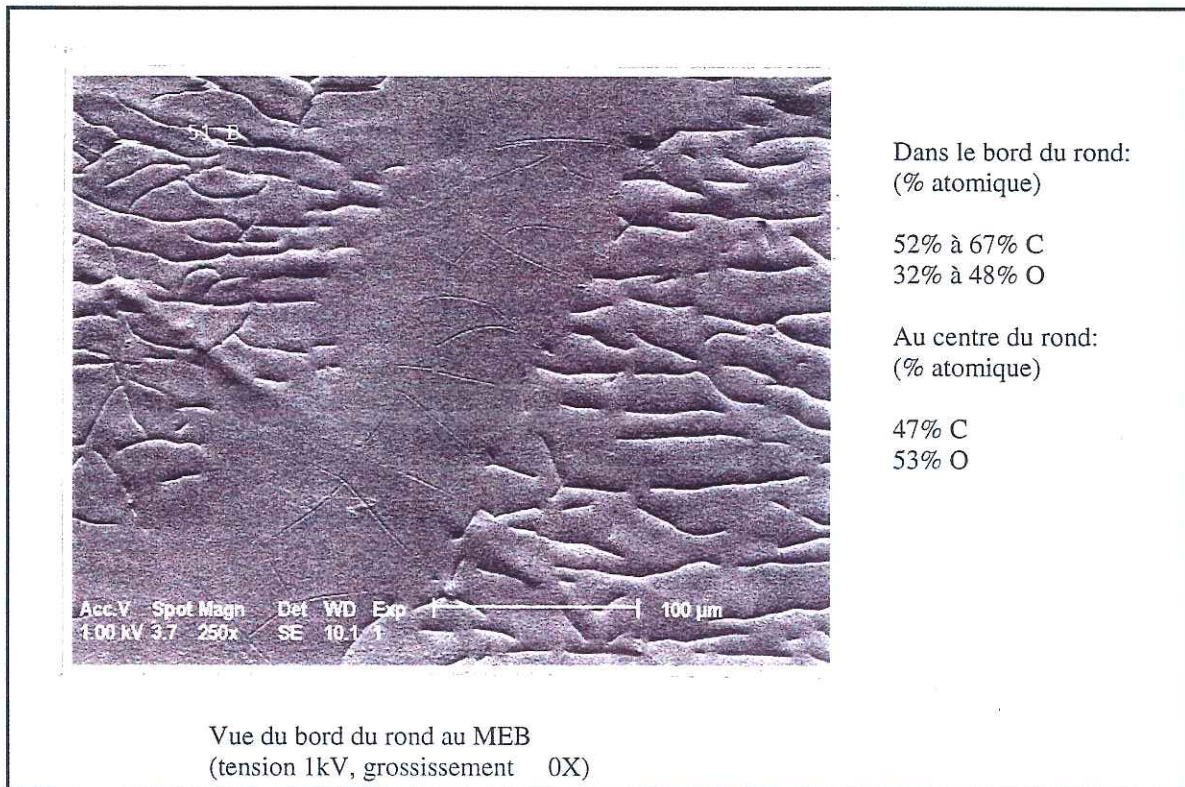
4. Enfin, il faut également remarquer que dans le cas des éprouvettes simplement vieilles sous UV, la zone proche des électrodes semble moins oxydée qu'au centre (mais dans une moindre mesure que dans le cas des éprouvettes sous UV + champ). Ceci peut simplement s'expliquer par effet d'ombre sur cette zone par les contacts métalliques placés à l'aplomb des électrodes.





Grossissement 50X

*Figure 63a* Observation des "ronds" à la surface des éprouvettes vieilles  
(2 mois sous UV, avec alternance de phases à 20%HR et à 100%HR)



Dans le bord du rond:  
(% atomique)

52% à 67% C  
32% à 48% O

Au centre du rond:  
(% atomique)

47% C  
53% O

Vue du bord du rond au MEB  
(tension 1kV, grossissement 0X)

*Figure 63b* Observation MEB et Microanalyse du bord du rond et de son centre

Par ailleurs, des techniques d'analyse chimique très locales, la microscopie IRTF par ATR et la microanalyse X- ont permis de détecter une certaine différence de composition chimique entre le voisinage des électrodes et le centre des éprouvettes vieilles sous UV+champ électrique. L'inversion du rapport O/C observé au voisinage de l'électrode pourrait être attribuable à des réactions de type électrochimique impliquant la décarbonylation (ou la décarboxylation) de certains produits de photooxydation. Cependant, la forte dispersion des mesures -aussi bien en ATR qu'en microanalyse X- due à l'hétérogénéité de la dégradation et à l'emploi de techniques très locales- ne nous permet pas d'être très affirmatif. Des essais complémentaires de vieillissement sous champ électrique -pendant une longue durée- d'éprouvettes préalablement vieilles sous UV pourraient peut-être permettre de conclure.

## **I-2 Essais sur site**

Dans tout ce paragraphe, le dispositif de vieillissement utilisé est le montage présenté au chapitre B (partie B-2 §I-2 figure 14) pour les expériences en "conditions de service". Les éprouvettes sont identiques à celles utilisées pour l'essai en laboratoire.

### **I-2-1 Conditions opératoires**

Vingt éprouvettes du système cycloaliphatique (système III) ont été placées sur le montage présenté au chapitre B (B-1 §I-2 figure 3) pour les expériences en "conditions de service". Le montage est placé en extérieur, en région grenobloise, sans protection contre la pluie, la poussière ou la pollution. Les éprouvettes sont installées à un angle de 45 degrés par rapport au sol, en exposition sud. La tension appliquée était de 1000V efficaces entre électrodes (soit sur 15 mm). Un enregistrement en permanence de la température et de l'humidité relative a permis de contrôler la sévérité des conditions climatiques subies (voir B-2 §I-2 figure 15b).

Deux éprouvettes ont été prélevées tous les deux mois et conservées en enceinte régulée à 50%HR et 25°C jusqu'à la fin de l'essai, de façon à pouvoir détecter une éventuelle évolution. Chaque éprouvette a été au préalable testée en déclin de potentiel de surface après nettoyage soigné à l'alcool, et tous les profils d'interface résine-insert ont été vérifiés au moyen d'un profilomètre afin de supprimer les éprouvettes présentant d'éventuels défauts de mise en oeuvre (voir Annexe II « Mise en oeuvre »). Par contre, cet essai ne permet en aucun cas de repérer d'éventuels défauts de forme de l'insert (aspérités, marches, ...).

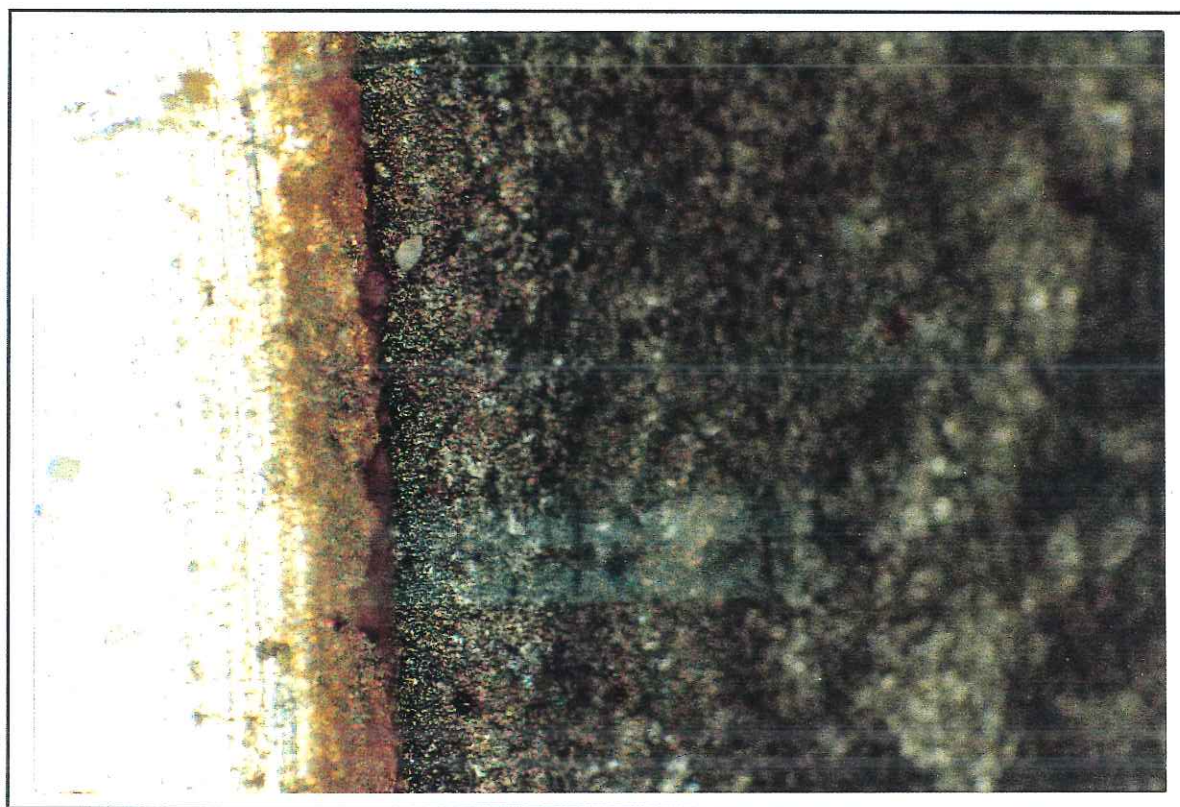
A la fin de l'essai, les éprouvettes ont été observées au microscope optique ainsi qu'au MEB, puis caractérisées à l'aide de la technique DPS et des analyses chimiques de surface IRTF par ATR et microanalyse X.



## I-2-2 Observation microscopique et analyses chimiques

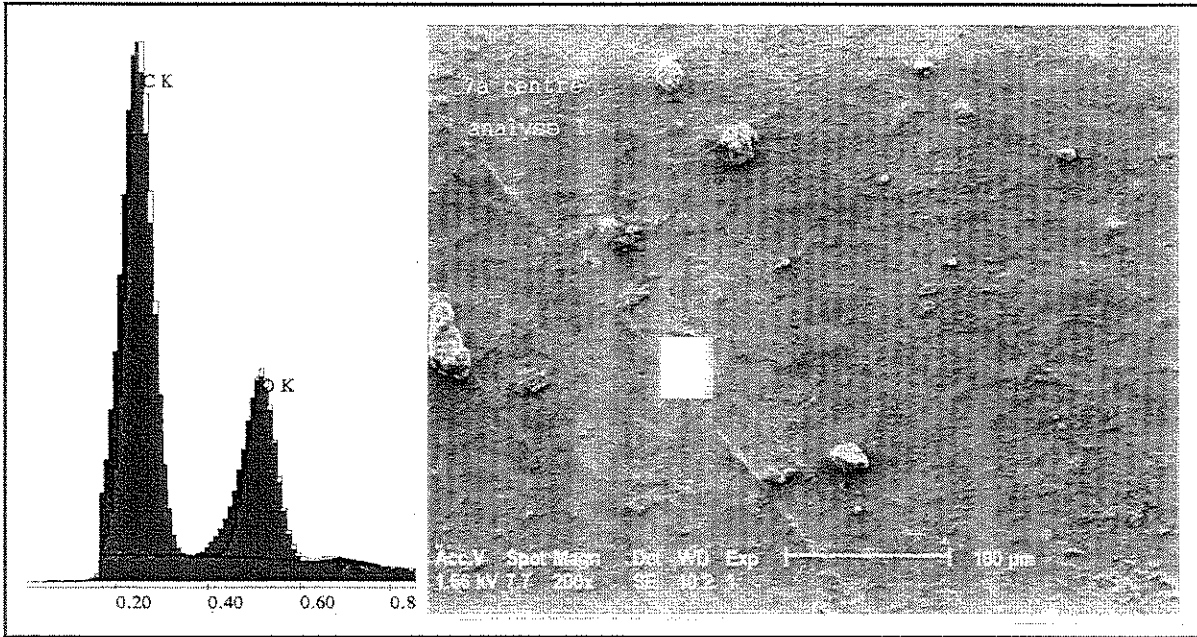
### . *Observation microscopique et microanalyse X (MEB)*

La surface des échantillons présente un aspect très sale (poussières, pollution), notamment au niveau des électrodes où l'on peut observer l'avancée progressive d'un dépôt d'aspect "rouille" (figure 66). Par contre, nous n'observons pas de "crevasses" comme celles observées sur les systèmes bisphénoliques (figures 62a et 62b). Les résultats obtenus par microanalyse X sur la surface au centre des éprouvettes et au voisinage de l'électrode sont présentés figure 67 (surfaces non lavées). Ils indiquent une forte oxydation de la surface, de répartition très hétérogène (figures 67a et 67b) avec la présence par endroits de cristaux constitués de matière fortement oxydée -probablement un acide cristallisé- (figure 67c). D'autre part, nous avons constaté la présence d'oxydes métalliques en concentration de plus en plus importante lorsqu'on se rapproche de l'électrode (figure 67d).



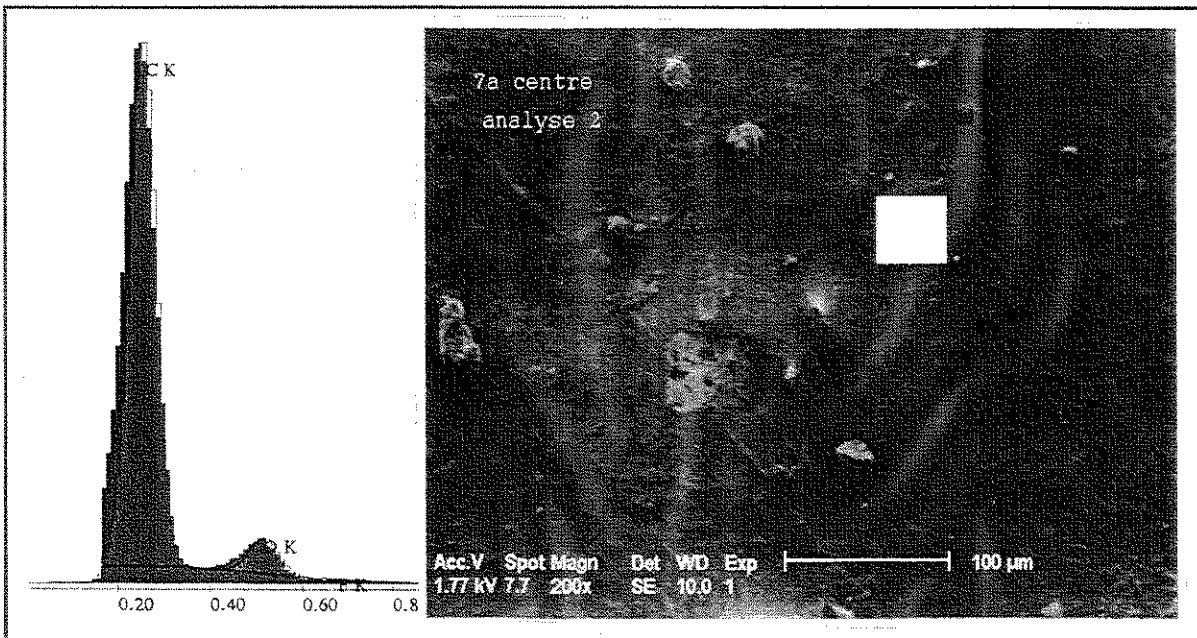
Grossissement 90X

*Figure 66* Observation de l'interface et de la surface d'une éprouvette vieillie sous UV+champ pendant 1an et demi en extérieur (système III)



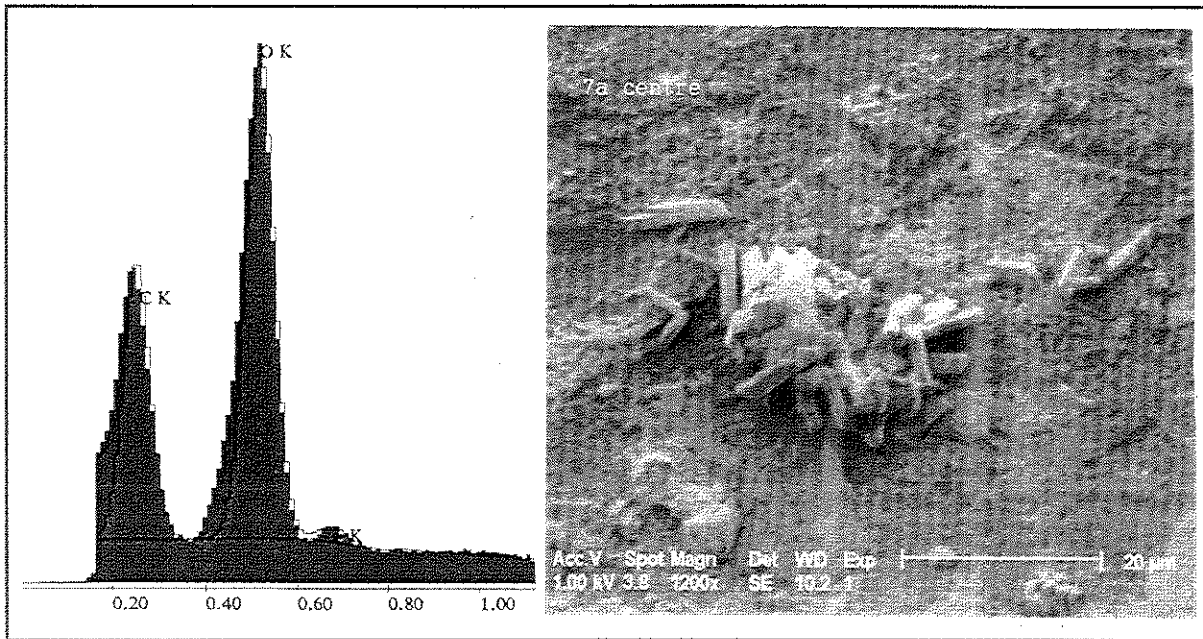
Microanalyse: 32%C 68%O      Observation: grossissement 200X

*Figure 67a      Microanalyse X au centre d'une éprouvette vieillie 1 an ½ sous 1kV en exposition extérieure- zone fortement oxydée*



Microanalyse: 72%C 28%O      Observation: grossissement 200X

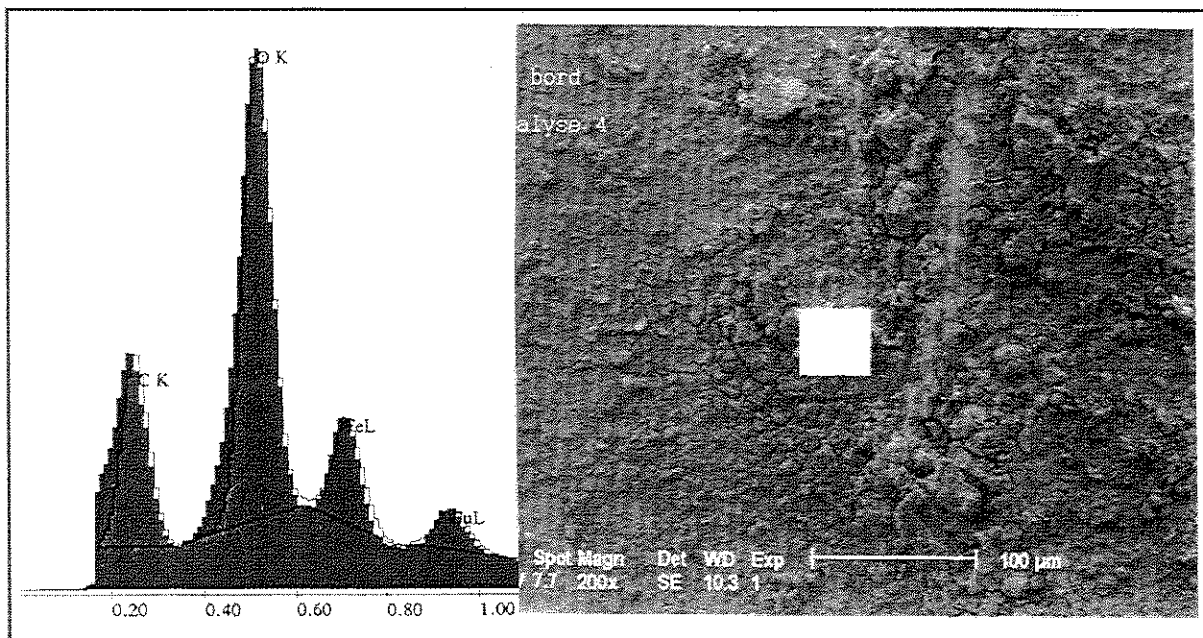
*Figure 67b      Microanalyse X au centre d'une éprouvette vieillie 1 an ½ sous 1kV en exposition extérieure- zone faiblement oxydée*



Microanalyse: 10%C 90%O

Observation: grossissement 1200X

*Figure 67c* Microanalyse X au centre d'une éprouvette vieillie 1 an ½ sous 1kV en exposition extérieure- produit d'oxydation cristallisé



Microanalyse: 4 %C 58 %O 34% Fe 4% Cu

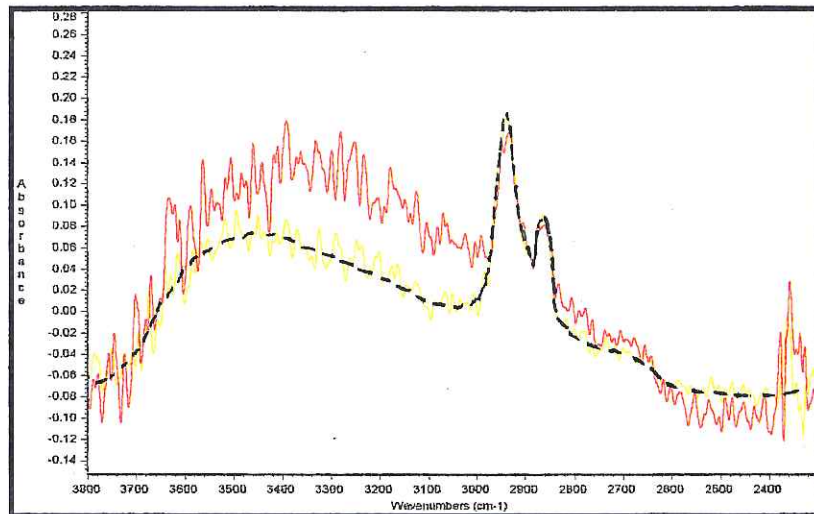
Observation: 200X

*Figure 67d* Microanalyse X au voisinage de l'électrode d'une éprouvette vieillie 1 an ½ sous 1kV en exposition extérieure (rouille)

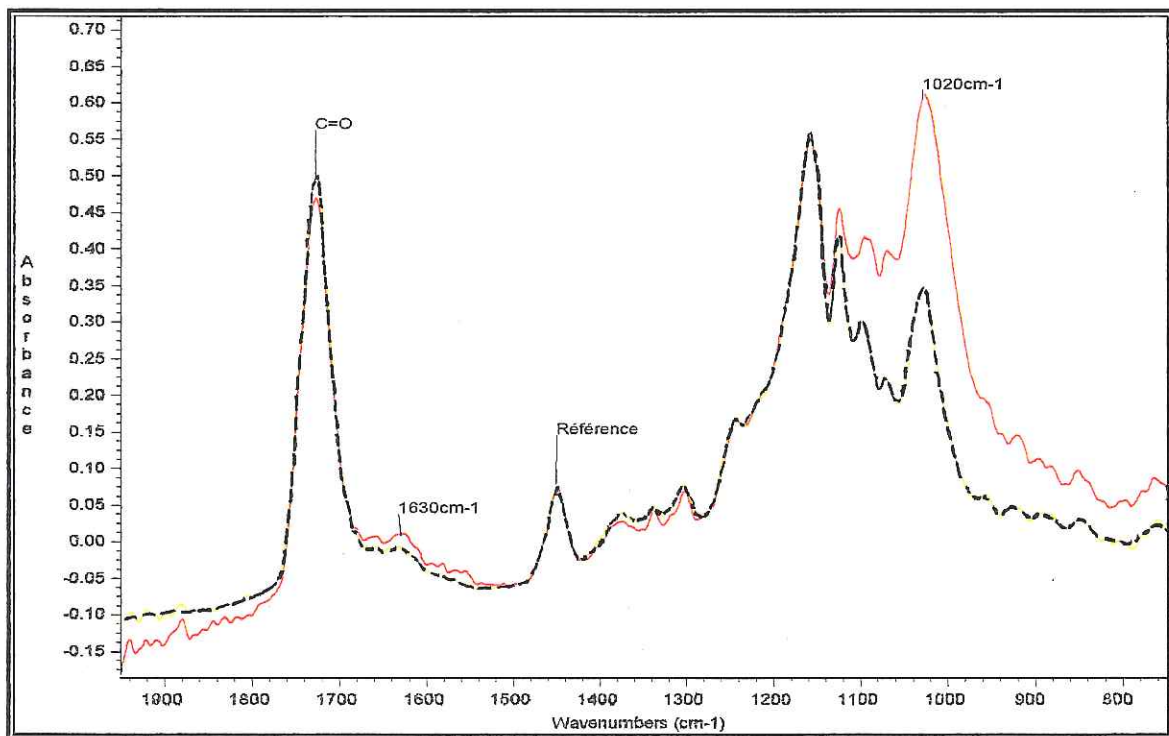


### *Analyse de la structure chimique de la surface par microscopie ATR (IRTF)*

Afin de détecter d'éventuelles différences de structure chimique du polymère au voisinage des électrodes par rapport au centre des éprouvettes vieilles sous UV+champ électrique, nous avons enregistré plusieurs spectres dans ces différentes zones. La figure 68a montre un exemple-type de spectre obtenu par réflexion sur la surface dans la zone proche de l'électrode, par rapport à un spectre-type obtenu au centre.



*Région des hydroxyles*

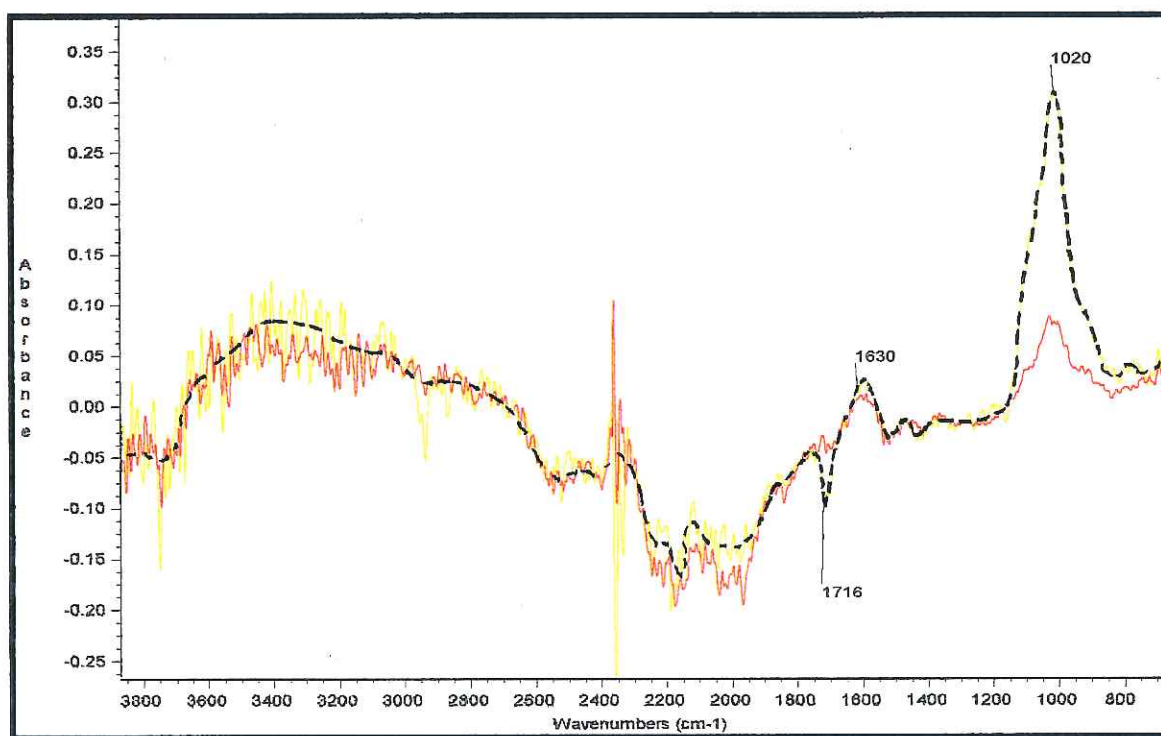


**Figure 68a** Spectres IRTF par réflexion (ATR) sur la surface d'éprouvettes vieilles (---) au centre (---) près de l'électrode (à 0.3mm)

L'analyse de l'ensemble des spectres effectués en différents points au centre et au voisinage de l'électrode a conduit aux conclusions suivantes:

1. La surface des éprouvettes est nettement oxydée (augmentation de la bande des hydroxydes OH et élargissement de celle des carbonyles C=O) mais cette oxydation est répartie de façon relativement hétérogène. Ceci s'explique peut-être par un effet de lavage par la pluie capable de "nettoyer" certaines zones de la surface.

2. Au voisinage des électrodes, nous constatons l'augmentation de deux bandes IR vers  $1020\text{cm}^{-1}$  (très intense) et  $1630\text{cm}^{-1}$  (attribuable à de l'eau liée [NAKAMOTO-78]) dont l'intensité augmente de plus en plus lorsqu'on se rapproche de l'interface. La réalisation d'un spectre par ATR sur un contact métallique (utilisé dans l'essai) oxydé a permis de démontrer que ces bandes étaient en partie attribuables aux oxydes métalliques (ou hydroxydes) déjà détectés par microanalyse X. En effet, la plupart des bandes de ce spectre se superposent parfaitement au spectre de différence obtenu entre les spectres enregistrés au voisinage de l'électrode et au centre de l'éprouvette vieillie (figure 68b). Cependant, la bande négative à  $1716\text{cm}^{-1}$  -attribuable à la disparition ou à la non-formation d'un acide carboxylique- et la très forte intensité de la bande positive à  $1020\text{cm}^{-1}$  ne peuvent pas s'expliquer uniquement par la présence des oxydes (ou hydroxydes) métalliques.



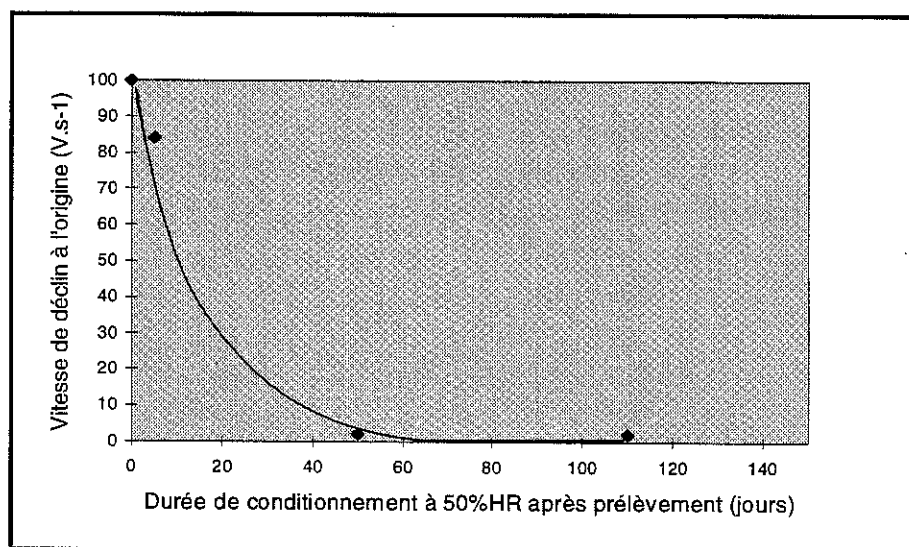
**Figure 68b** (---) Spectre de différence obtenu au voisinage de l'électrode en prenant un spectre du centre comme référence (ATR cristal diamant)  
(—) Spectre obtenu sur un contact métallique rouillé (ATR diamant)

3. L'augmentation de la bande très intense à  $1020\text{cm}^{-1}$ , associée à un vieillissement électrique et un appauvrissement en groupements C=O par rapport au reste de la surface, rappelle les observations qui ont été faites dans des travaux sur le vieillissement électrique du polypropylène: l'apparition d'une bande très intense à  $1018\text{cm}^{-1}$  -uniquement dans la zone sous champ

électrique intense- a pu être attribuée à la formation d'un composé cyclique ou hétérocyclique sous l'action du champ électrique. Par ailleurs, la faible intensité de la bande C=O au voisinage de l'électrode pourrait s'expliquer par un effet d'écran protecteur des UV offert par la rouille dans cette région. Dans ce cas, l'oxydation de la surface serait naturellement moins importante dans cette zone qu'au centre. Mais nous avons vu au chapitre C que la dégradation de la résine cycloaliphatique se traduisait non pas par une augmentation de la bande C=O mais plutôt par une diminution des esters à 1739cm<sup>-1</sup> associée à un élargissement dans la zone des acides. Par ailleurs, la figure 68b montre que le maximum de la bande C=O en négatif apparaît non pas à 1738cm<sup>-1</sup> (esters), mais à 1716cm<sup>-1</sup> (acides carboxyliques). Nous en déduisons que la plus faible intensité du maximum de la bande C=O au voisinage des électrodes par rapport au centre est due non pas à une oxydation moins importante mais au contraire à une oxydation plus avancée des produits acides par réaction électrochimique avec l'électrode impliquant une décarboxylation [BAIZER-83]. La recombinaison des radicaux issus de cette décarboxylation pourrait expliquer la formation de produits cycliques.

### I-2-3 Evolution des propriétés électrique par DPS

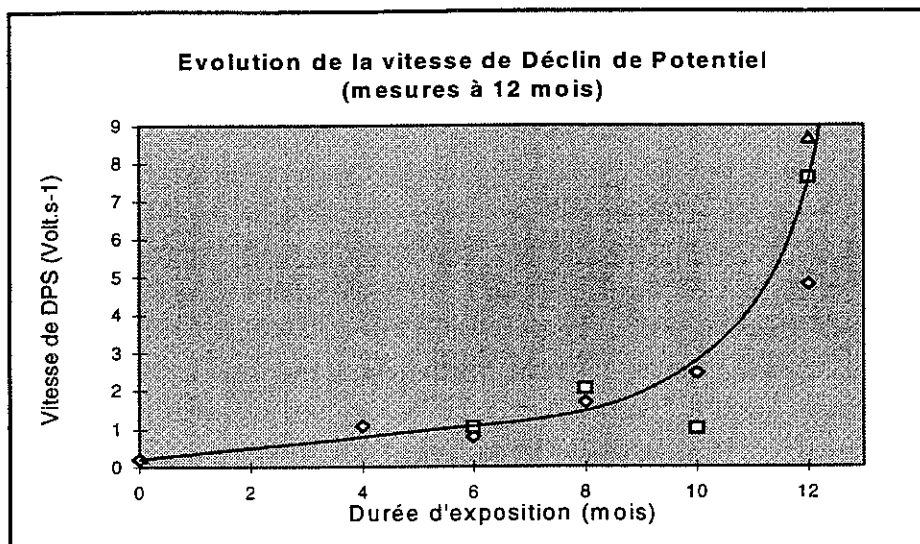
Après chaque prélèvement (tous les deux mois), les éprouvettes ont été stockées en enceinte régulée en humidité à 50%HR afin de pouvoir les mesurer finalement toutes ensemble dans des conditions strictement identiques de conditionnement. La figure 69a illustre l'évolution des vitesses de déclin à l'origine mesurées sur des éprouvettes vieillies 8 mois en fonction du temps de conditionnement à 50%HR.



**Figure 69a** Evolution de la vitesse de Déclin de Potentiel en fonction de la durée de stockage à 50%HR (éprouvettes vieillies 8 mois)

Nous constatons que la vitesse de DPS peu de temps après le prélèvement est très rapide, puis diminue fortement pour ensuite se stabiliser à une valeur « palier ». Seule l'évolution de cette valeur « palier » a un sens au cours du temps d'exposition. Au terme d'un an d'exposition, nous avons donc attendu 25 jours après le dernier prélèvement pour mesurer les vitesses de déclin de toutes les éprouvettes (prélevées tous les deux mois depuis le début de l'essai). Les vitesses « palier » de déclin de potentiel à l'origine des courbes DPS mesurées au terme de 12 mois d'exposition sont présentées figure 69b.





**Figure 69a** Evolution de la vitesse de Déclin de Potentiel - (après 12 mois)  
(les dernières éprouvettes ont été prélevées le 1er mars et conditionnées pendant 25 jours à 50%HR)

Nous constatons qu'à 12 mois, les mesures témoignent d'une évolution régulière avec le temps d'exposition, et l'allure de la courbe rappelle celle des courbes d'évolution observées au chapitre C au cours du vieillissement sous UV des systèmes bisphénoliques. Par ailleurs, l'évolution importante des vitesses de déclin pendant le stockage peut s'expliquer par plusieurs hypothèses:

- .une évaporation progressive des certains produits oxydés de la surface
- .une restitution progressive de l'eau contenue en excès dans le volume
- .un déplacement de l'équilibre d'hydrolyse favorisant la réaction inverse, c'est à dire la reconstitution des esters initiaux par recombinaison d'acides et d'alcools.

Cette dernière hypothèse a pu être réfutée par une analyse IRTF par ATR réalisée après un mois de stockage sur éprouvette vieillie 18 mois : la surface était toujours oxydée.

#### I-2-4 Conclusion

Concernant l'analyse par Déclin de Potentiel de Surface, nous avons pu constater une évolution des propriétés de conduction de surface avec le vieillissement dans le sens d'une **augmentation de conductivité**. Par contre, les mesures révèlent une **capacité de récupération** de l'état isolant initial au cours du temps de stockage à 50%HR en enceinte régulée après prélèvement.

Concernant les analyses chimiques, les résultats obtenus par IRTF (en microscopie ATR) permettent de conclure à une **action particulière du champ électrique** dans la dégradation du polymère **au voisinage des électrodes**. En effet, la formation d'oxydes (ou d'hydroxydes) métalliques au voisinage de l'électrode aurait tout aussi bien pu apparaître sur des éprouvettes à électrodes placées hors tension. Par contre, la constatation d'une décarboxylation dans cette même zone ne peut s'expliquer que par une **action électrochimique**. Les réactions pourraient être du même type que celles proposées plus haut pour rendre compte des modifications de composition chimique au voisinage des électrodes des éprouvettes testées en laboratoire.

## **II- ESSAI SOUS CONTRAINTE ELECTRIQUE SEULE**

Dans tout ce paragraphe, le dispositif de vieillissement utilisé est le montage présenté au chapitre B (B-2 §I-2 figure 14) pour les expériences en “conditions de service”. Les éprouvettes sont identiques à toutes les précédentes.

### **II-1 Conditions opératoires**

Vingt éprouvettes de chaque formulation (systèmes I et II) ont été installées sur le montage d'intérieur rappelé ci-dessus. De même que pour l'essai réalisé en extérieur, chaque éprouvette a été au préalable testée en déclin de potentiel de surface après nettoyage soigné à l'alcool, et tous les profils d'interface résine-insert ont été vérifiés. L'environnement du montage est un local fermé, non chauffé et non régulé en température ni en humidité relative. Cependant, les enregistrements de température et d'humidité relative réalisés tout au long de l'essai témoignent de variations lentes et de faible amplitude (B2, §I-2 figure 15b). Par contre, le local est constitué de murs en béton et la poussière environnante est importante. La tension appliquée est de 2kV eff.

### **II-2 Résultats**

Les éprouvettes ont été testées pendant une durée totale d'environ 10000 heures (soit un peu plus d'un an). Durant cette période, les contrôles visuels à distance (environ 3 mètres) n'ont témoigné d'aucune évolution marquée. Au terme de cette période d'exposition, 30 éprouvettes ont été prélevées pour une observation plus fine aux microscopes optique et électronique, ainsi que pour un contrôle électrique par la technique DPS. Les observations ont révélé sur un certain nombre d'éprouvettes des traces de vieillissement d'origine clairement électrique du fait de sa localisation entre les électrodes ou au niveau de celles-ci. D'autres éprouvettes par contre ne présentaient aucune trace de vieillissement. Par ailleurs, quelques éprouvettes présentaient des traces d'effluves aléatoires, généralement localisées entre la patte métallique servant de contact électrique et les bords de l'éprouvette.

Nous présentons dans ce qui suit les observations réalisées au microscope optique ainsi qu'au MEB, les analyses chimiques par microanalyse X des traces de dégradation pré-citées, et enfin les mesures de DPS réalisées sur ces éprouvettes.

#### **II-2-1 Observation microscopique et analyses chimiques**

Un certain nombre d'éprouvettes présentent en surface les marques d'un vieillissement - visiblement dû au champ électrique de par sa localisation- entre les électrodes. Ce phénomène a été observé sur des éprouvettes de type I (système bisphénolique non flexibilisé) comme sur des éprouvettes de type II (système bisphénolique flexibilisé). En dehors de ces observations, d'autres éprouvettes ne présentent aucune trace de vieillissement.

Le vieillissement se traduit par des zones linéaires de couleur sombre, parfois interrompues partiellement ou totalement, et souvent entourées de "gouttelettes" en concentration plus ou moins importante (figures 70a et 71a). Les analyses effectuées dans ces zones révèlent qu'elles sont constituées de matière extrêmement oxydée (très forte proportion d'oxygène pour peu de carbone), avec une concentration notable d'atomes de sodium Na (figure 70b). Dans certains cas, les filaments peuvent être doubles ou ramifiés et leur aspect peut prendre les allures illustrées figures 71a (deux filaments dont un très linéaire et très sombre, l'autre filament étant comme "enrobé" avec des bulles). La composition des filaments « entourés de gouttelettes » s'est révélée identique dans tous les cas. Par contre, le cas du filament très sombre est différent : la microanalyse X a révélé la présence d'une très forte concentration en carbone (charbon), et l'absence de toute trace de Na (figure 71d). Par ailleurs, ce filament ne disparaît pas après rinçage par un mélange d'eau et d'alcool, contrairement aux filaments « avec bulles » qui disparaissent complètement.

Enfin, certaines analyses révèlent la présence ponctuelle d'atomes de Si, toujours accompagnés d'une très forte proportion d'oxygène permettant d'identifier tout simplement une particule de SiO<sub>2</sub>. Ce type de charges est couramment employé dans les ateliers de fabrication d'isolateurs, c'est donc une impureté classique que l'on retrouve d'ailleurs en dehors des zones vieilles.

En dehors de ces zones, les analyses révèlent que le polymère n'est pas spécialement dégradé, il n'y a ni oxydation, ni présence de Na comme il a été presque systématiquement observé dans les zones dégradées. On retrouve littéralement la composition chimique du polymère neuf.

A l'interface résine-insert, nous avons pu observer dans plusieurs cas un dépôt rouge à l'aplomb des filaments sombres (figure 72a). La microanalyse X de ces dépôts (figure 72b) révèle qu'ils sont constitués essentiellement d'oxygène et de Fer (auquel s'ajoutent parfois de légères concentrations de Cuivre et de Nickel) ce qui nous conduit naturellement à l'hypothèse d'un oxyde de Fer.

Les pourcentages relatifs d'éprouvettes avec filament direct, avec filaments aléatoires ou effluves, et éprouvettes ne présentant aucun signe de vieillissement sont présentés ci-dessous :

Eprouvettes avec filament direct :

Système I : 33%

Système II: 33%

Eprouvettes avec filaments aléatoires :

Système I : 40%

Système II: <20%

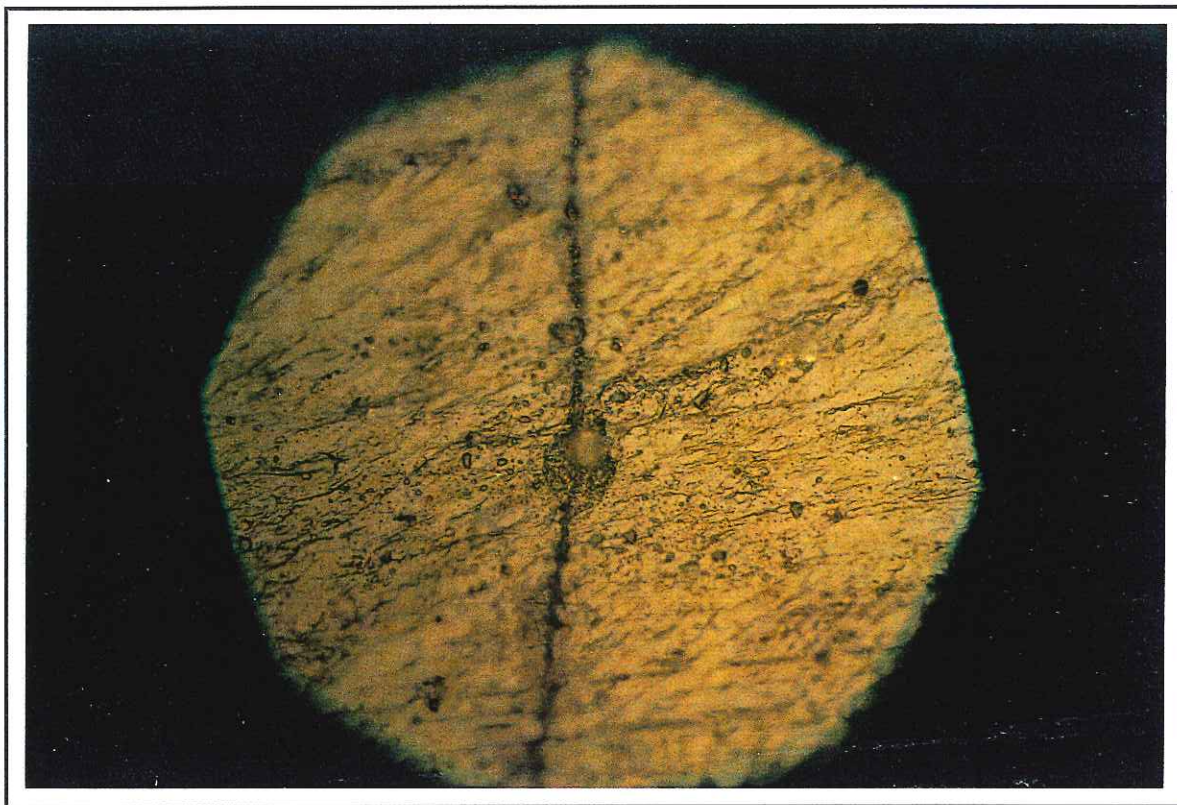
Eprouvettes sans aucune marque de vieillissement apparent :

Système I : 25%

Système II: 20%

Dans le cas du système II, nous n'atteignons pas les 100% car certaines éprouvettes ayant des allures douteuses (présence de poussières pouvant relever -ou pas- d'un vieillissement) , nous n'avons pas pu les classer dans l'une ou l'autre rubriques.

Nous constatons que le pourcentage d'éprouvettes avec filaments directs est strictement identique pour les deux systèmes. Par contre, le nombre d'éprouvettes avec "filament aléatoire" (marques d'effluves ou filament indirect partant d'une électrode vers les bords) est nettement inférieur pour le système II par rapport au système I.



Grossissement 450X

Figure 70a Observation d'une zone vieillie, d'aspect linéaire, entre les électrodes

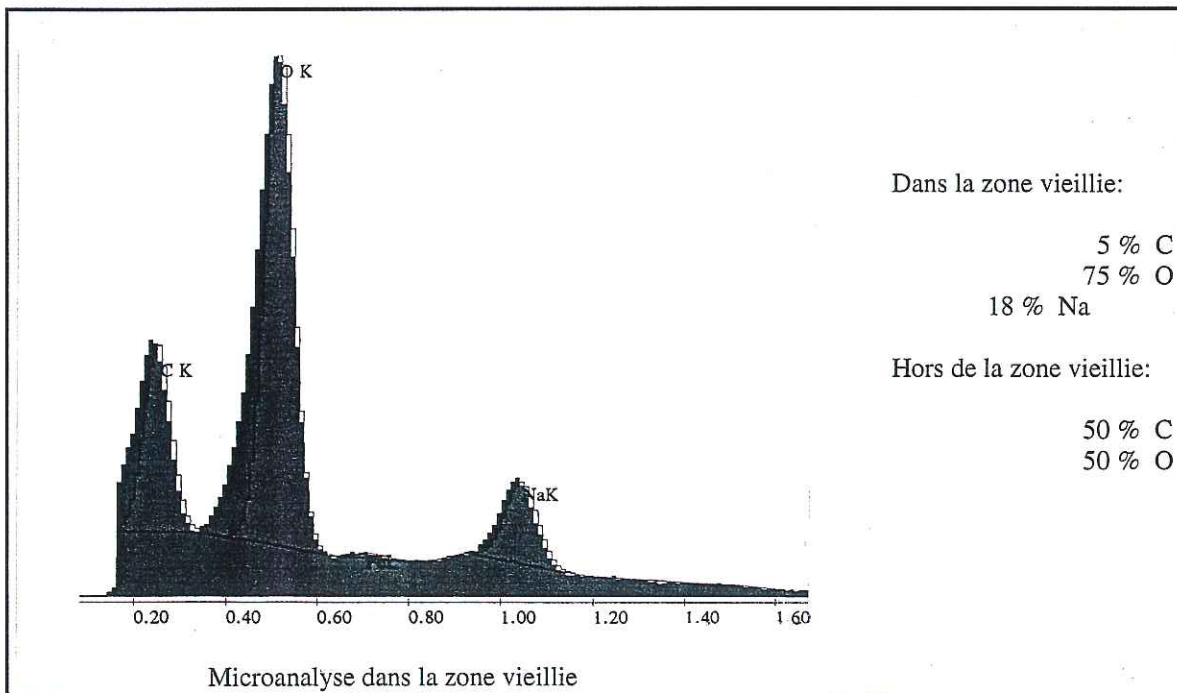
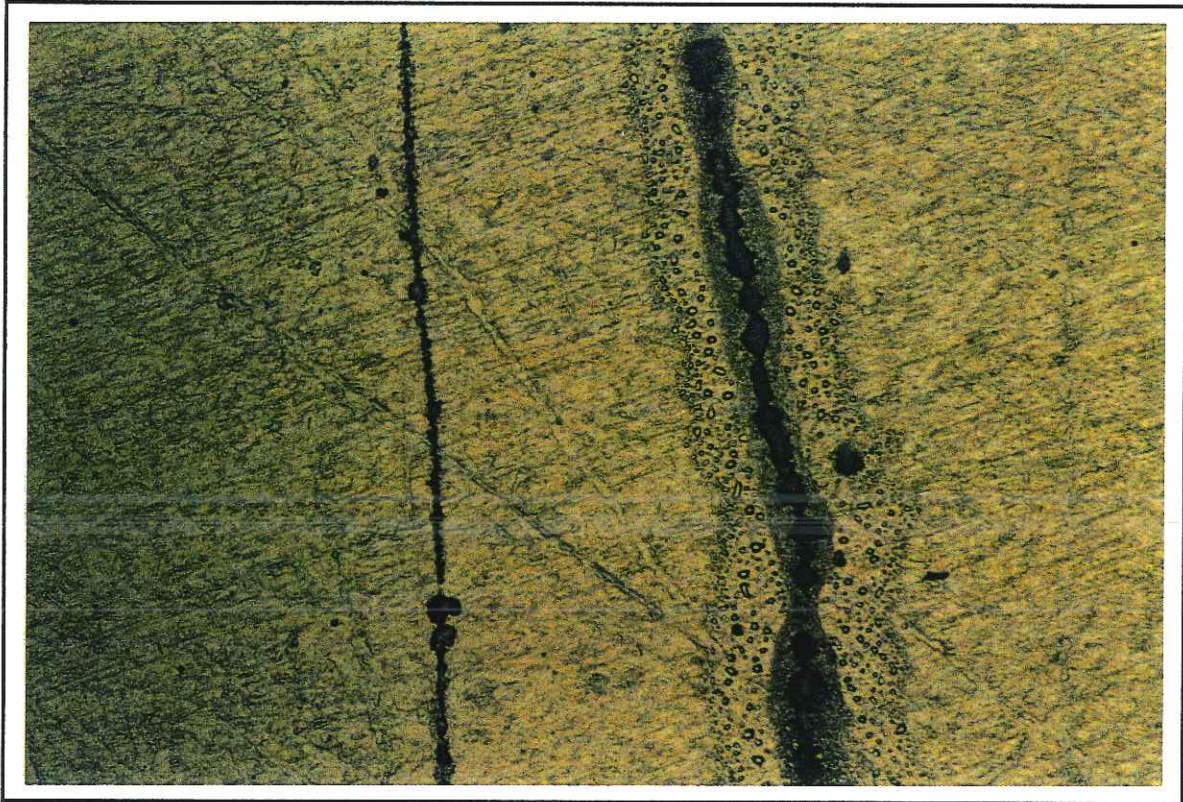


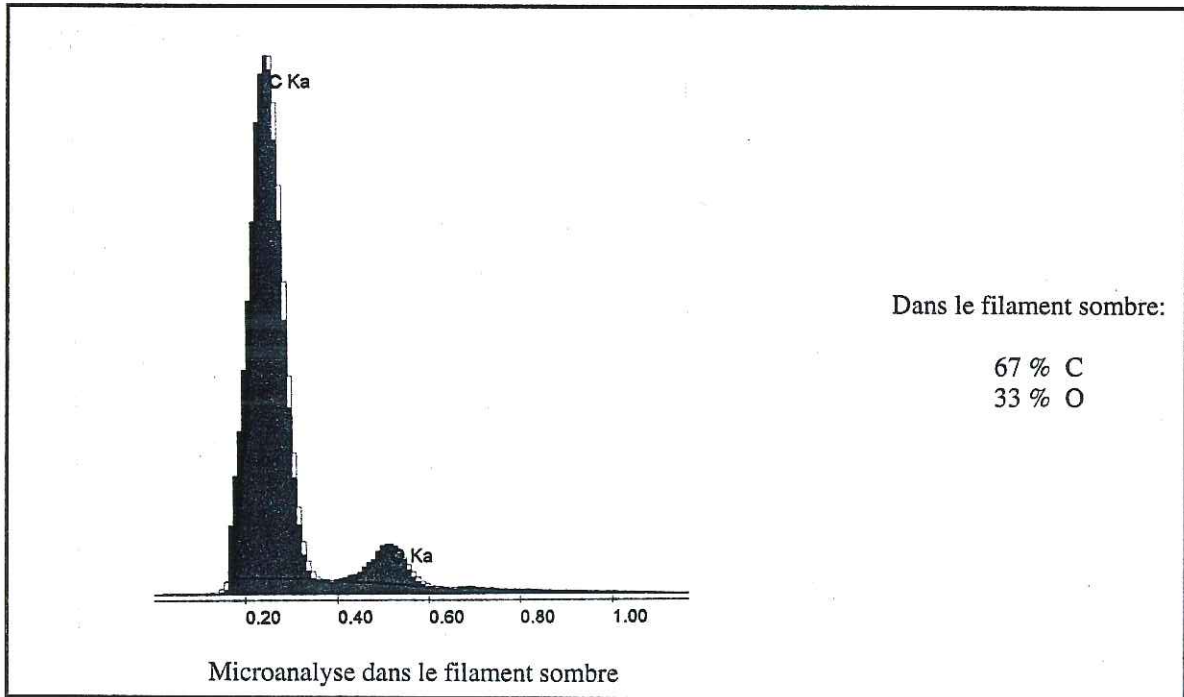
Figure 70b Résultats de microanalyse X à l'intérieur et à l'extérieur de la zone vieillie





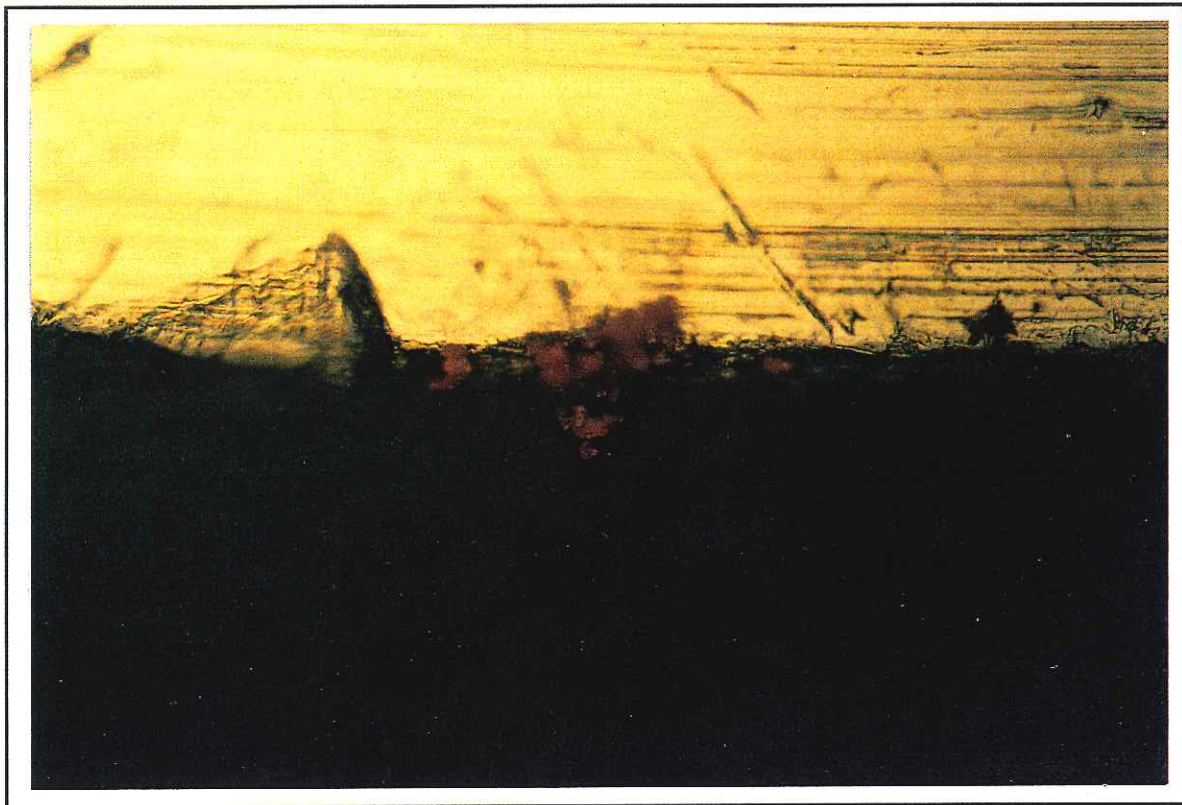
Grossissement 180X

*Figure 71a* Double filament: linéaire et très sombre, et "enrobé" avec gouttelettes



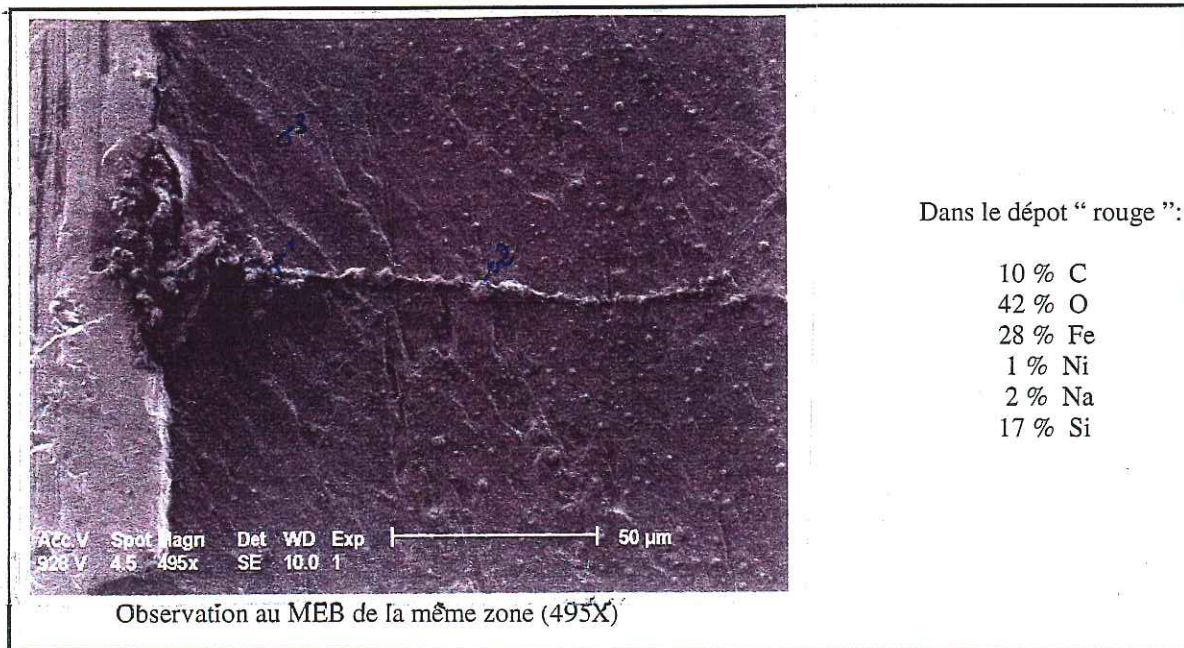
*Figure 71b* Résultats de microanalyse X du filament linéaire et très sombre





Grossissement 185X

*Figure 72a* Observation microscopique d'un dépôt rouge à l'interface résine-insert



*Figure 72b* Observation au MEB et microanalyse X du dépôt rouge à l'interface

## II-2-2 Evolution des propriétés électriques (DPS)

Toutes les éprouvettes ont été caractérisées au terme de l'essai à l'aide de la technique DPS afin de détecter une éventuelle modification des propriétés d'écoulement des charges. Les résultats obtenus en mesurant les pentes à l'origine sont présentés dans le tableau 11 en séparant les éprouvettes avec vieillissement " direct ", avec vieillissement " indirect " et les éprouvettes sans vieillissement apparent. Les valeurs présentées sont des moyennes sur trois à six éprouvettes par formulation et par type de vieillissement.

|            | Trace de cheminement<br>" direct " | Trace de cheminement<br>" indirect " | Aucun vieillissement<br>apparent | Référence (éprouvettes<br>neuves) |
|------------|------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| Système I  | 29.50                              | 0.93                                 | 0.11                             | 0.06                              |
| Système II | 22.75                              | 2.41                                 | 0.24                             | 0.1                               |

*Tableau 11 Valeurs moyennes des pentes à l'origine (en Volt par seconde) des courbes DPS mesurées sur éprouvettes vieilles 1 an sous contrainte électrique seule*

Nous constatons qu'un certain nombre d'éprouvettes sans "vieillissement apparent " ont conservé une cinétique de déclin de potentiel identique à celle d'éprouvettes neuves (soit une vitesse de déclin de l'ordre de 0.1 Volt par seconde). Par contre, les éprouvettes présentant un vieillissement sous forme de "filament direct" ont des cinétiques de déclin très rapides qui témoignent d'une forte dégradation des propriétés isolantes. Par ailleurs, nous avons pu constater que certaines éprouvettes présentaient des comportements intermédiaires (vieillissement visible mais déclin de potentiel lent, vieillissement invisible mais déclin de potentiel rapide), ce qui peut s'expliquer par deux raisons principales:

- certaines ont des traces de vieillissement non interconnectées ou situées en dehors de la zone où l'on dépose les charges pour mesurer le déclin de potentiel; les charges ne peuvent rejoindre la terre facilement du fait des bonnes propriétés isolantes subsistant hors des zones vieilles;
- certaines ont un déclin de potentiel relativement rapide alors qu'elles ne présentent pas de trace de vieillissement; mais peuvent être suffisamment sales ou poussiéreuses pour permettre alors un écoulement des charges relativement rapide.

## II-3 Conclusion

Pour conclure, nous pouvons dire que parmi toutes les éprouvettes en essai sous contrainte électrique seule, deux types de comportements ont été observés:

- aucun vieillissement apparent dans certains cas, que ce soit du point de vue de l'oxydation de la surface ou de ses propriétés électriques
- un net vieillissement localisé se présentant sous la forme d'un chemin conducteur -le plus souvent inter-électrodes- constitué de matière organique fortement oxydée et de Na en concentration importante, ou , dans certains cas, de matière riche en carbone et sans Na; le reste de l'éprouvette semble être resté intact, tant du point de vue de son aspect que de celui de sa composition chimique qui est comparable à celle de l'éprouvette neuve et qui ne contient pas de Na. Par ailleurs, toutes les observations faites sont valables pour les deux formulations bisphénoliques étudiés dans cet essai.

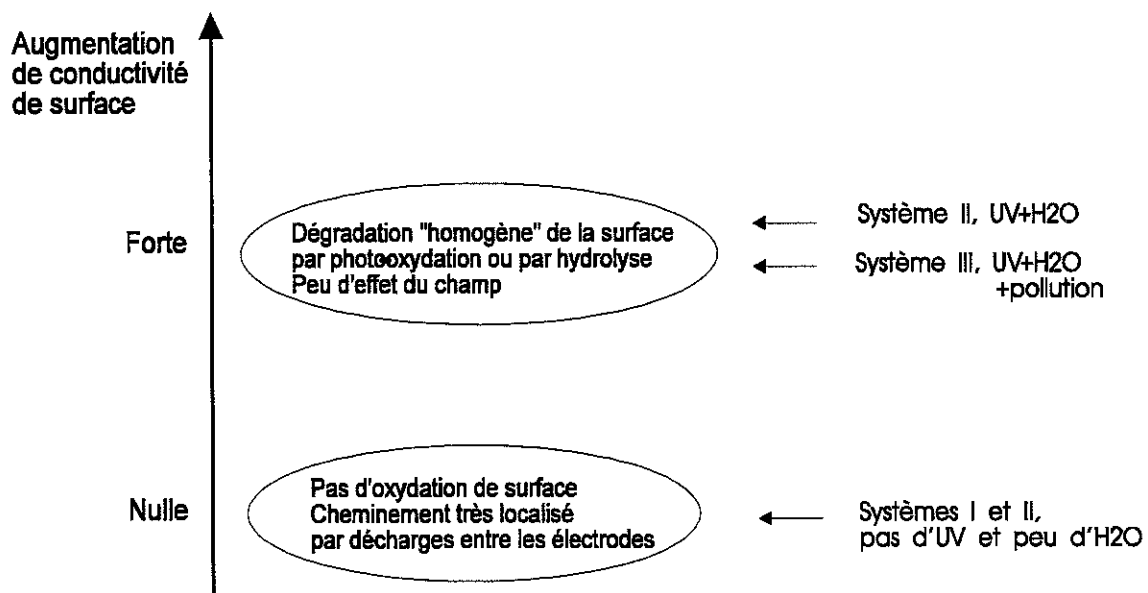
### III- DISCUSSION

Les essais réalisés en laboratoire et sur site sous champ électrique tangentiel ont révélé deux comportements extrêmes associés à deux types d'environnement tout à fait opposés:

1- une dégradation progressive et relativement uniforme de la surface des éprouvettes placées sous contraintes combinées climatiques (UV, pluie, pollution, poussière) et champ électrique tangentiel avec une relativement faible contribution du champ électrique au voisinage des électrodes. Cette contribution se traduit par une composition chimique différente au voisinage immédiat des électrodes par rapport au reste de la surface des éprouvettes. Cette différence pourrait résulter de réactions électrochimiques impliquant les produits de dégradation formés sous UV (par photo-oxydation) ou sous l'action de l'eau (par hydrolyse).

2- une dégradation fortement localisée -le plus souvent sur des lignes où le champ était maximal- d'éprouvettes placées sous champ électrique en atmosphère "sèche" (50%HR en moyenne, avec variations faibles) et protégée du rayonnement solaire.

Ces observations peuvent se résumer selon un schéma gouverné par la cinétique d'augmentation de conductivité de surface du système :



En effet, nous constatons que dans les deux cas d'augmentation rapide de la conductivité de surface (système III en extérieur ou système II sous UV), aucun vieillissement de type cheminement n'est apparu. Par contre, dans le cas d'une augmentation nulle ou très lente (systèmes I et II en intérieur), 33% des éprouvettes ont commencé un vieillissement de type cheminement au terme d'un an d'exposition.



Nous en concluons que le mode de dégradation sous champ électrique est gouverné par la cinétique d'augmentation de la conductivité de surface du système (matériau, environnement) :

- si l'oxydation de surface est rapide (cas des bisphénoliques sous UV), alors la conductivité de surface augmente très vite en présence d'eau, permettant d'éviter le développement de zones à fort renforcement de champ

- si l'oxydation de surface est lente mais que l'environnement est fortement humide et pollué (cas du système III en extérieur), alors la conductivité de surface augmente rapidement et l'effet répartiteur est équivalent au précédent

- si l'oxydation de surface est lente, que l'environnement reste moyennement humide (et surtout n'atteint jamais les 100%HR), alors des points de renforcement de champ peuvent apparaître et ne pas se dissiper, pouvant ainsi conduire à l'occurrence d'un cheminement à la moindre occasion (poussière, défaut, ...)

Bien entendu, toutes ces interprétations restent très intuitives. Cependant, cette description phénoménologique semble satisfaisante pour rendre compte de l'ensemble des observations que nous avons pu faire au cours des divers essais de vieillissement entrepris dans cette étude. Par ailleurs, des travaux antérieurs ont déjà été réalisés dans le but de rechercher une amélioration de la tenue de surfaces isolantes au contournement: certains auraient même montré qu'en disposant une couche légèrement conductrice à la surface de l'isolateur, on pourrait améliorer sa tenue en assurant une meilleure répartition du potentiel le long de la ligne de fuite, mais encore en retardant l'apparition des conditions qui déclenchent le contournement, [HURAUX-85].

### III-1 Vieillissement sous UV+champ électrique

Concernant le cas précis du vieillissement sous UV+champ, outre la dégradation de surface attribuable aux UV ou à l'eau, les mesures réalisées permettent de soupçonner une action de type électrochimique. Il existe dans la littérature des ouvrages très complets sur l'électrochimie des produits organiques dans lesquels on peut trouver un grand nombre de réactions pouvant concerner la plupart des composés oxygénés [BAIZER-83]. Cependant, parmi toutes ces réactions, celle qui concerne l'oxydation des acides carboxyliques nous a paru particulièrement simple et cohérente avec nos observations expérimentales (figure 72).

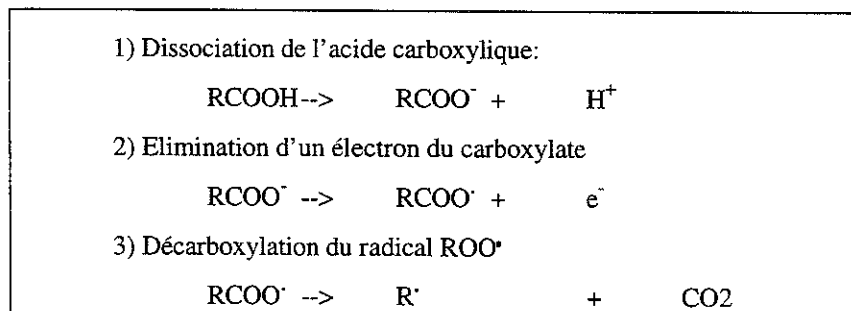


Figure 72 Oxydation anodique des acides carboxyliques [BAIZER-83]

En effet, le mécanisme invoqué implique une décarboxylation avec dégagement de CO<sub>2</sub>, pouvant rendre compte aussi bien de l'inversion du rapport O/C (microanalyse X) au voisinage des électrodes par rapport au reste de l'éprouvette que de la diminution de la bande caractéristique des carbonyles (IRTF par ATR) dans cette même zone. De plus, le radical R° issu de la décarboxylation peut à son tour amorcer une cyclisation pouvant expliquer la bande intense à 1020cm<sup>-1</sup>, déjà observée dans la littérature dans des expériences de vieillissement sous champ électrique [GOSSE-92].

Si cette interprétation est valide, alors le développement de ce type de vieillissement pourrait conduire à la formation d'une zone plus résistante au voisinage de l'électrode. Cette interprétation a déjà été avancée par [TANAKA-93] pour rendre compte des formes de cheminement observées sur des surfaces isolantes au voisinage des électrodes : après formation d'une zone à haute résistance (par rapport au reste de la surface rendu plus conducteur par contamination) par des réactions électrochimiques au voisinage des électrodes, tout le champ se reporte sur cette zone et provoque l'apparition de Décharges Partielles dans cette zone. A terme, ce phénomène peut conduire au cheminement de toute la zone proche des électrodes en tension alternative (figure 74).

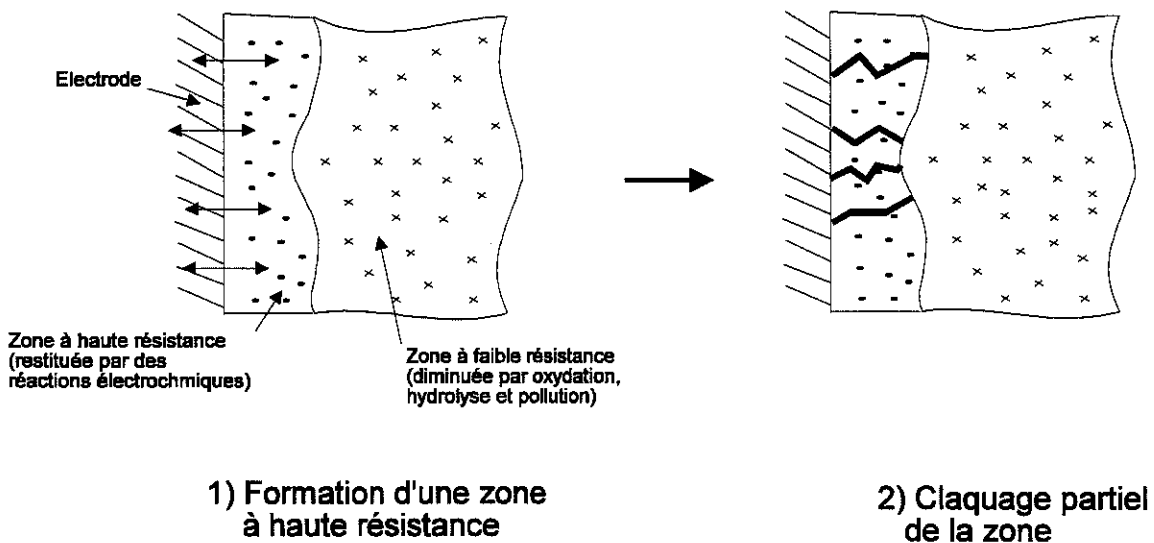


Figure 74 *Claquage partiel au voisinage de l'électrode par formation d'une zone à haute résistance*

Inversement, si les réactions électrochimiques conduisaient à une région davantage oxydée, le champ pourrait se reporter progressivement sur une distance de plus en plus petite et conduire là aussi au claquage partiel mais cette fois dans une région plus centrale de l'isolateur.

Ce type de vieillissement est différent du mécanisme plus connu des "bandes sèches" qui intervient -lui- sur des surfaces fortement polluées et humides [YAZIMA-80] : l'intensité du courant de fuite devient localement suffisante pour sécher une bande de l'isolateur sur laquelle tout le champ se reporte ce qui conduit au claquage partiel de cette zone (figure 75).

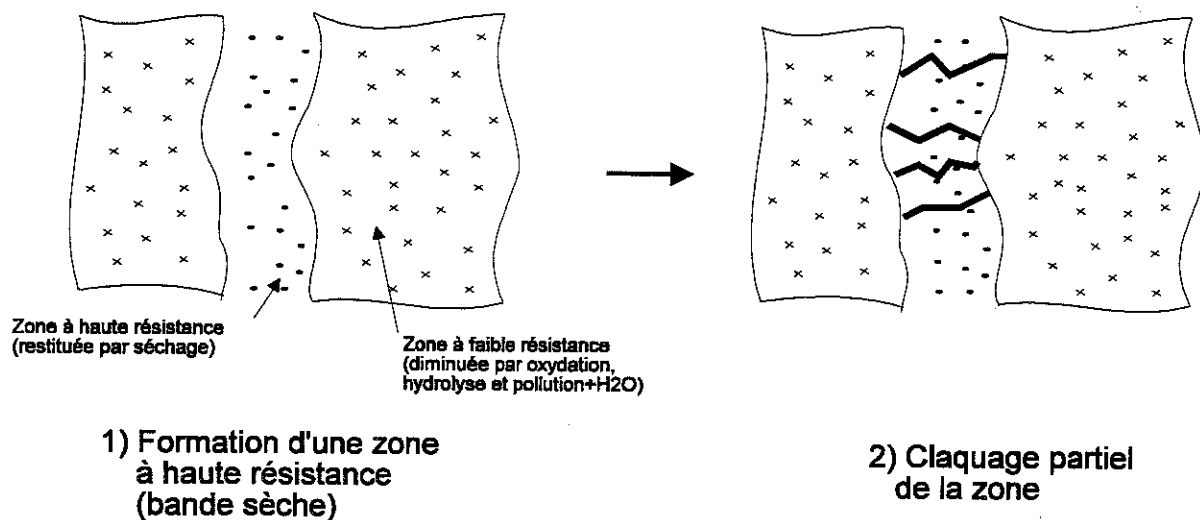


Figure 75 Phénomène de claquage partiel par formation de "bandes sèches"

Notons que ce dernier phénomène pouvait difficilement se produire dans la configuration de nos essais puisque tous les montages étaient protégés soit par des résistances placées en série pour limiter le courant (cas des montages "sur site", soit par un détecteur de décharges chargé de couper la tension à la moindre étincelle (cas des essais en "enceinte de laboratoire").

### III-2 Vieillessement sous champ seul

Concernant le cas du vieillissement sous champ électrique seul (sans UV), les amorces de cheminement observées sur 33% des éprouvettes présentent tous les symptômes de la phase précoce d'une carbonisation due à des décharges « rampantes » sur la surface (phénomène de « chenille »), entre les électrodes.

En effet, les analyses démontrent que -dans la plupart des cas- le chemin conducteur est constitué de matière fortement oxydée; d'autre part, nous avons pu constater la présence de nombreuses gouttelettes autour ou dans ce chemin conducteur. Toutes ces observations concordent avec les analyses de produits de décharge couronne réalisées lors de travaux antérieurs sur des éprouvettes en résine époxy [FOULON-93].

Le fait que le chemin oxydé ne soit pas transformé en carbone (carbonisation) s'explique par l'action protectrice et limitatrice des résistances ohmiques placées en série avec les éprouvettes. Ce que nous avons observé correspondrait donc à la phase "initiale" d'une carbonisation interrompue du fait de la limitation du courant. Plusieurs phases d'avancement du phénomène ont été observées puisque certains chemins conducteurs partent d'une électrode mais n'ont pas encore rejoint la seconde, alors que d'autres l'ont rejointe. Enfin, dans quelques

cas particuliers, des formes de cheminements différentes ont été observées: il s'agit de filaments très linéaires et très riches en carbone dont la formation est probablement différente. Par rapport aux essais classiquement réalisés sur des isolateurs d'intérieur de type poste (où les conditions d'humidité et de température sont extrêmement variables et permettent la formation de figures de condensation sur la surface), qui se rapproche davantage d'un vieillissement de type extérieur (UV+champ), cet essai semble n'avoir fait intervenir que des défauts (de type poussière, défaut d'électrode, ...), sources de renforcement de champ puis de décharges partielles. Par contre, les conditions exactes de l'initiation et de la propagation de ces phénomènes pourraient faire l'objet d'une étude complète, car peu de travaux sont disponibles sur ce sujet.

### **III-3 UV et champ électrique : synergie ou antagonisme ?**

Toute la difficulté -pour répondre à cette question- est de savoir dans quel domaine de vieillissement on se place :

- si l'on considère le mécanisme de cheminement initié par renforcement de champ, il semble que les UV soient plutôt inhibiteurs (en présence d'eau) de ce type de phénomène. En effet les UV - par leur action d'augmentation de conductibilité après oxydation de la surface -, peuvent aider à l'annihilation des points de renforcement de champ et donc une meilleure répartition du champ électrique. Cette interprétation a l'avantage d'expliquer le fait qu'aucune des éprouvettes vieilles sous UV+champ n'ai présenté de cheminement du type de ceux observés sur 33% des éprouvettes vieilles seulement sous champ.

- si l'on considère maintenant les mécanismes de formation de zone à forte résistance au voisinage des électrodes, ou de formation de bandes sèches, les conclusions sont différentes. En effet, ces mécanismes nécessitent: pour le premier, que la surface ait subi au préalable une oxydation suffisamment importante pour permettre l'intervention de réactions électrochimiques à l'électrode; pour le second, le passage d'un courant suffisamment important pour assécher la surface. Donc, dans les deux cas, l'action du champ électrique ne peut se manifester qu'après oxydation préalable de la surface par les UV. Mais dans les deux cas toujours, les actions respectives des UV et du champ électrique ne font que s'ajouter, et l'on n'observe pas de réelle synergie entre les deux contraintes.

Pour conclure, compte tenu de l'ensemble des résultats obtenus dans le cadre de cette étude et des interprétations qui ont été faites, nous pouvons affirmer qu'il n'y a pas de synergie flagrante entre les contraintes UV et champ électrique. Il y aurait même plutôt un effet " frein " puisque d'un côté les réactions électrochimiques induites par le champ tendent à diminuer la concentration de produits d'oxydation formés sous UV, et que l'augmentation de conduction de surface induite par les UV tend à éliminer les points de renforcement de champ.



# CONCLUSION



Les principaux résultats que nous avons obtenus dans cette étude sont les suivants :

1. **La sensibilité à la photodégradation des systèmes époxy-anhydride dépend de leur teneur en noyaux aromatiques.** En effet, les systèmes bisphénoliques - riches en aromatiques - se dégradent très rapidement sous UV alors que le système cycloaliphatique - sans aromatique - ne se dégrade que très peu. Ceci a pu être attribué au **rôle de chromophores sensibilisateurs joué par les noyaux aromatiques** du motif bisphénolique : ils permettent l'absorption des UV solaires, puis transmettent l'énergie absorbée à des liaisons voisines capables de se couper. La dégradation qui s'ensuit met donc en jeu deux voies réactionnelles. La première est intrinsèque et concerne les motifs aliphatiques du bisphénol : elle est consécutive au processus primaire d'absorption suivi du transfert d'énergie. La seconde est induite et concerne la photo-oxydation par attaque radicalaire des structures sensibles à l'oxydation situées notamment sur les cycles des durcisseurs.

Par ailleurs, **la photodégradation plus rapide du système bisphénolique flexibilisé a pu être attribuée à l'attaque très rapide et spécifique du flexibilisateur** (impliquant notamment une décarboxylation de l'ester) dans les premiers instants de la dégradation. Ce système se dégrade ensuite de façon analogue à celle du système non flexibilisé.

2. Dans le cas de la photodégradation des systèmes bisphénoliques, nous avons constaté la **formation d'une couche extrêmement dégradée de quelques microns d'épaisseur**, suivie d'une couche nettement moins vieillie mais beaucoup plus épaisse. Ce phénomène a pu être attribué à la formation rapide de **produits fortement absorbant en surface** limitant la pénétration des UV dans le volume, et **favorisant l'établissement d'un profil d'oxydation très prononcé.**

3. **Dans le cas du système cycloaliphatique** soumis à un vieillissement "naturel" en extérieur pendant un an et demi, nous avons mis en évidence un **processus de dégradation hydrolytique** responsable de la transformation d'esters en acides et alcools. Cette dégradation par hydrolyse est cohérente avec l'absence totale d'absorption des UV solaires par le polymère qui explique l'absence de photo-oxydation, et avec très forte teneur en motifs esters hydrolysables de ce système. Par ailleurs, la sensibilité particulière des systèmes époxy-anhydride à l'hydrolyse est un fait reconnu et déjà démontré par d'autres auteurs.

4. **Le vieillissement climatique** (dominé par la photodégradation pour les systèmes bisphénoliques et par l'hydrolyse pour les cycloaliphatiques) se traduit par une **augmentation de conductibilité de surface - en présence d'eau - due à l'apparition de produits oxydés très hydrophiles.** Ces produits sont principalement des acides et des alcools aliphatiques, auxquels s'ajoutent des phénols dans le cas des systèmes bisphénoliques, et sont tous fortement concentrés en surface. Leur pouvoir hydrophile - dix fois plus fort que celui des fonctions chimiques initiales - explique la très grande sensibilité à l'humidité des éprouvettes vieilles.



5. **Dans une atmosphère protégée des UV et de la pluie, l'initiation de phénomènes de « cheminement »** directement entre les électrodes **a été observée** sur plus de 30% des éprouvettes. Dans ce cas, le reste de la surface est comme neuf, ne montrant ni trace d'oxydation, ni trace de conduction. Alors que **lorsqu'une augmentation de conduction de surface** - due au vieillissement climatique - **est permise** (par oxydation ou par formation d'une couche humide), ces phénomènes n'ont jamais été constatés. Seules des réactions électrochimiques à l'interface résine-insert sont observées. En consommant des produits hydrophiles, ces réactions conduisent à la formation d'une zone moins oxydée et donc plus résistante au voisinage des électrodes. A long terme, cette hétérogénéité de conductibilité superficielle est susceptible de favoriser l'amorçage de décharges pouvant entraîner la carbonisation progressive de cette zone, ce qui serait intéressant de vérifier à l'avenir.

De l'ensemble de ces observations nous avons pu déduire le **rôle-clé joué par la conduction de surface** - due au vieillissement - **sur les conditions d'initiation de phénomènes de cheminement** à la surface des éprouvettes. Nous rejoignons là une idée déjà proposée dans la littérature concernant l'effet "retardateur" d'un revêtement légèrement conducteur sur la surface. L'utilisation d'un tel revêtement a pour conséquence une meilleure répartition du potentiel, et permet surtout d'éviter l'accumulation de charges en certains points.

En définitive, nous constatons que **le vieillissement climatique retarde la manifestation du champ électrique sous forme de « cheminement »**. Il est donc - contrairement à toute attente - responsable d'une prolongation de la phase silencieuse.

Ces considérations nous permettent de statuer sur l'intérêt des UV pour simuler ou accélérer le vieillissement électrique d'isolateurs en phase précoce : dans le cas d'isolateurs d'intérieur, leur utilisation est à rejeter puisqu'ils ont pour effet de modifier le mode de dégradation; dans le cas d'isolateurs d'extérieur, leur action est le plus souvent limitée par le simple fait que les matériaux utilisés en extérieur sont particulièrement résistants à leur action.

Par conséquent, cette étude nous conduit à **repousser l'idée d'utiliser le rayonnement UV pour simuler ou accélérer le vieillissement d'isolateurs en phase précoce, puisque son action - lorsqu'il en a une - retarde l'initiation de phénomènes de cheminement.**

Par ailleurs, à la lumière de l'action bénéfique d'une légère conduction de surface sur l'initiation de « cheminements », nous pouvons rechercher des solutions techniques intéressantes pour améliorer la tenue de certains matériels dans le temps.

## **REFERENCES**



[ABULZAHAB-79]

E. EL-DIN ABULZAHAB

« Caractérisation électrique de l'interaction d'une décharge électrique superficielle avec une surface isolante polluée »

Thèse de doctorat de l'université Paul Sabatier, Toulouse (1979)

[ANDRALDY-92]

A.L. ANDRALDY, N.D. SEARLE, L.F.E. CREWDSON

« Wavelength sensitivity of unstabilized and UV stabilized polycarbonate to solar simulated radiation »

Polym. Deg. & Stab. , 35, 235-247, (1992)

[AWAKUNI-72]

Y. AWAKUNI, J.H. CALDERWOOD

« Water vapour adsorption and surface conductivity in solids »

J. Phys. D. : Appl. Phys., 5, 1038-1045 (1972)

[BAIZER-83]

M.M. BAIZER, H. LUND

« Organic Electrochemistry »

Marcel Dekker, Inc, ISBN 0- 8247- 6855- 8, (1983)

[BAMFORD-75]

C.H. BAMFORD, C.F.H. TIPPER

« Degradation of polymers »

Comprehensive Chemical Kinetics, 14, Elsevier Sci. Publishing Company, (1975)

[BATZER-73]

H. BATZER, F. LOHSE, R. SCHMID

Ang. Makromol. Chem. , 29/30, 349 (1973)

[BATZER-76]

H. BATZER, F. LOHSE

« Epoxidharze »

Kunststoffe 66, 10, 637-641 (1976)

[BATZER- 80]

H.BATZER, F.LOHSE

« Badania struktury wtasnosci usieciowanych zywic epoksydowych »

Polimery - Tworzywa Wielkoczasteczkowe, 210-215 (1980)

[BELLAMY-58]

L.J. BELLAMY

« The Infra-Red Spectra of Complex Molecules »

Methuen (London), (1958)

[BELLENGER-82]

V.BELLENGER, A.BALLARA, J.VERDU

"Photo-oxydation des Résines Epoxydes"

JNC 3, Paris , 359-365 (1982)

[BELLENGER-83]

V.BELLENGER, J.VERDU

"Photooxidation of Amine Crosslinked Epoxies II. Influence of Structure"

J.Appl.Polym. Sci., 28, 2677-2688 (1983)

[BENDAOU-90]

M. BENDAOU, N. BOUCHTOUT, F. KAOUAH, M. SAIDI

« Influence of the humidity on the surface electrical conductivity in an epoxy resin »

Conf. Record of the 1990 IEEE Int. Symp. on Elec. Insul., Toronto, 199-201, (1990)

- [CARLSSON-87]  
D.J. CARLSSON  
« Polyolefin oxidation: improved methods for products identification »  
Conf. Record of the 9th Int. Conf. in Luzern, 59-71, (1987)
- [CASANOVA-72]  
J. CASANOVA  
"Mélanges durcissables à chaud à base de résines époxydiques"  
Brevet CIBA GEIGY n°72.39683, (1972)
- [CHAPMAN-80]  
T.C. CHAPMAN, H.J. WINTLE  
« Dielectric absorption currents and surface charge on polymeric insulators »  
J. Appl. Phys. , 51, 4898-4904, (1980)
- [COELHO-89]  
R. COELHO, L. LEVY, D. SARRAIL  
« Décroissance du potentiel et injection dans les isolants »  
Compte rendu des Journées d'études SEE « Isolants Electriques » , 165-168, (1989)
- [DAS GUPTA-85]  
D.K. DAS GUPTA, K. DOUGHTY  
« Modification of surface conductivity in insulating dielectrics  
J. of Electrostatics, 16, 165-174, (1985)
- [DAS GUPTA-86]  
D.K. DAS GUPTA, K. DOUGHTY, A. GOODINGS  
« Charge motion on moist polymer surfaces »  
CEIDP Annual Report, 87-92, (1986)
- [DAS GUPTA-87]  
D.K. DAS GUPTA, A. GOODINGS  
« Electrical conduction on irradiated and moist polymer surfaces »  
Conf. Record of the 7th Int. Conf. on Electrostat. Phenom. , 325-330, (1987)
- [DAS GUPTA-88]  
D.K. DAS GUPTA  
« Surface charge decay on Insulating Films »  
Conf. Record of the 1988 IEEE Int. Symp. on Elec. Insul. , 602-605, (1988)
- [DAS GUPTA-92]  
D.K. DAS GUPTA  
« Electrical Properties of Surfaces of Polymeric Insulators »  
IEEE Trans. on Electrical Insulation ,EI-27, 909-923, (1992)
- [DOUGHTY-84]  
K. DOUGHTY, D.K. DAS GUPTA, D.E. COOPER  
« Humidity and surface conductivity in polyethylene »  
Conf. Record of the 4th Int. Conf. on Dielec. Mat., Meas. and Applic. , 45-48, (1984)
- [DUBOIS-80]  
J.C. DUBOIS  
« Diélectriques Plastiques »  
Techniques de l'Ingénieur, E 1850, 1-21, (1980)
- [DUREAULT-94]  
V. DUREAULT, B. GOSSE; J. GATELLET, F. BOILEAU  
« UV induced ageing of epoxy resins : surface conductivity evolution related to chemical modification -  
application to ageing evaluation of insulating materials »  
CEIDP Annual Report, 412-417 (1994)

[FALLOU-83]

B. FALLOU, J.J. BLANCHARD  
« Matériaux isolants solides »  
Techniques de l'ingénieur, D285 (1983)

[FALLOU-85]

B. FALLOU  
« Comportements spécifiques des matériaux isolants solides soumis à diverses contraintes (chaleur, champ électrique, radiations). Résumé des connaissances actuelles et normalisation »  
Compte rendu des Journées d'études sur les isolants électriques SEE, Gif sur Yvette, 133-145, (1985)

[FISCHER-60]

R.F. FISCHER  
J. Polym. Sci., 44, 155, (1960)

[FOULON-93]

N. FOULON BELKACEMI  
« Etude de la dégradation de matériaux isolants sous décharge couronne en régime de « streamer ». Mise au point d'une méthode de qualification de polymères »  
Thèse de doctorat de l'université Paris 6, Paris, (1993)

[GARDETTE-94]

J.L. GARDETTE  
« Heterogeneous Photooxydation of Solid Polymers »  
Conf. Report of the 16th Int. Conf. in Luzern, 93-111, (1994)

[GILFRICH-91]

H.P.GILFRICH, S.ROSINGER, H.WILSKI  
"The Radiation Resistance of Thermoset Plastics-I. Phenolic Plastics with inorganic Fillers"  
Radiat. Phys. Chem. , 38, 431-443, (1991)

[GILFRICH-92]

H.P.GILFRICH, S.ROSINGER, H.WILSKI  
"The Radiation Resistance of Thermoset Plastics-V. Epoxy Plastics"  
Radiat. Phys. Chem. , 39, 401-405, (1992)

[GOSSE-92]

B. GOSSE, J.P. GOSSE, S. SAID, A. GADOUM, M. NEMAMCHA  
« Electrical Degradation of Polypropylene: a study by FTIR microspectroscopy »  
J. Appl. Polym. Sci. , 46, 1121-1124 (1992)

[GRASSIE-85]

N. GRASSIE, M. GUY; N.H. TENNENT  
."Degradation of Epoxy Polymers: Part 1- Products of Thermal Degradation of Bisphenol A Diglycidyl Ether"  
Polym. Deg. & Stab. , 12, 65-91, (1985)  
."Degradation of Epoxy Polymers: 2- Mechanism of Thermal Degradation of Bisphenol A Diglycidyl Ether"  
Polym. Deg. & Stab. , 13, 11-20, (1985)  
."Degradation of Epoxy Polymers: 3- Photo-degradation of Bisphenol A Diglycidyl Ether"  
Polym. Deg. & Stab. , 13, 249-259, (1985)

[HALL-93]

J. HALL  
« History and bibliography of polymeric insulators for outdoor applications »  
IEEE Trans. on Power Delivery, 8, 376-385, (1993)

[HEACOCK-63]

J.F. HEACOCK  
« Determination of Carboxyl Groups in the Presence of Carbonyl Groups in Oxidized Polyolefins by using Sulfur Tetrafluoride » ,  
J. Appl. Polym. Sci., 7, 2319-2322, (1963)

[HUDON-90]

C. HUDON, R. BARTNIKAS, M.R. WERTHEIMER

« Surface conductivity of epoxy specimens subjected to partial discharges »  
Conf. Record of the 1990 IEEE Int. Symp. on Elec. Insul. Toronto, 153-155, (1990)

[HUDON-91]

C. HUDON, R. BARTNIKAS, M.R. WERTHEIMER

« Analysis of degradation products on epoxy surfaces subjected to pulse and glow type discharges »  
CEIDP Annual Report, 237-243, (1991)

[HUDON-92]

C. HUDON, R. BARTNIKAS

« Surface and gas phase reactions arising with epoxy exposed to partial discharges »  
CEIDP Annual Report, 725-734, (1992)

[HUDON-93]

C. HUDON, R. BARTNIKAS, M.R. WERTHEIMER

« Spark to glow Discharge Transition due to Increased Surface Conductivity on Epoxy Resin Specimens »  
IEEE Trans. on Elec. Insul., E-I 28, 1-8, (1993)

[HURAUX-85]

C. HURAUX, M. ALIOUCHENE, M. IZZULARAB

« Isolateurs pollués: quelques modèles récents et critères de contournement associés »  
Compte rendu des Journées d'études sur les isolants électriques SEE, Gif sur Yvette, 269-278, (1985)

[JELINSKI-85]

L.W. JELINSKI, J.J. DUMAIS, A.L. CHOLLI, T.S. ELLIS, F.E. KARASZ

« Nature of the Water-epoxy Interaction »  
Macromolecules, 18, 1091-1095, (1985)

[JELLINEK-78]

H.H.G. JELLINEK

« Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers »  
Elsevier Scientific Publishing Company, ISBN 0- 444-41563- 7, (1978)

[JESTIN-87]

P. JESTIN

"Analyse du vieillissement superficiel de la résine époxyde soumise à un plasma froid de type décharge couronne"

Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie, Paris, (1987)

[JIAN-QING-92]

P. JIAN-QING, Z. JIE

« A study of the ageing behaviour of a new polyester-polyether elastomer »  
Polym. Deg. & Stab., 36, 65-72, (1992)

[KELLEHER-69]

P.G. KELLEHER, B.D. GESNER

«Photo-oxidation of Phenoxy Resin »  
J. Appl. Polym. Sci., 13, 9-15, (1969)

[KÖNIG-89]

D. KÖNIG, I. QUINT, P. ROSCH, B. BAYER

« Surface Discharges on Contaminated Epoxy Insulators »  
IEEE Trans. on Elec. Insul., E-I 24, 229-237, (1989)

[KÖNIG-91]

D. KÖNIG, I. QUINT, Y.N. RAO

« Investigation on the very early stage of surface aging of lightly contaminated epoxy resin post insulators »  
Conf. Record of the 7th Int. Symp. on High Voltage engineering, 269-272, (1991)

[LACOSTE-92]

J. LACOSTE, D.J. CARLSSON

« Gamma-, photo-, and thermally-initiated oxidation of linear low density PE: a quantitative comparison of oxidation products »

J. Appl. Polym. Sci., 30, 493-500 (1992)

[LEBEY-92]

T. LEBEY, Y. SEGUI, JP. BOULET

"Characterization of different polymers by surface potential measurement : correlation with their ageing"

Conf. Record of the 4th ICSD, 393-397, (1992)

[LEE-67]

H. LEE, K. NEVILLE

« Handbook of Epoxy Resins »

McGraw-Hill Book Company, (1967)

[LE HUY-90]

H.M. LE HUY

"Vieillissement thermique d'un réseau époxy-anhydride"

Thèse de doctorat de l'ENSAM, Paris (1990)

[LE HUY-92]<sub>1</sub>

H.M. LE HUY, V. BELLENGER, M. PARIS, J. VERDU

"Thermal oxidation of anhydride cured epoxies. I- mechanistic aspects"

Polym. Deg. & Stab. , 35, 77-86, (1992)

[LE HUY-92]<sub>2</sub>

H.M. LE HUY, V. BELLENGER, M. PARIS, J. VERDU

"Thermal oxidation of anhydride cured epoxies. II- Depth Distribution of oxidation products »

Polym. Deg. & Stab. , 35, 171-179, (1992)

[LEWIS-78]

T.J. LEWIS

« The movement of electrical charge along polymer surfaces »

in « Polymer surfaces », ed. by D.T. CLARK & W.J. FREAST , J. Wiley New-York, 65-89 (1978)

[LOWELL-82]

J. LOWELL

« Surface conduction and absorption currents in polymers »

J. Phys. D. : Appl. Phys. ,15, 109-117, (1982)

[LIN-79]

S.C. LIN, B.J. BULKIN, E.M. PEARCE

"Epoxy Resins. III. Application of Fourier Transform IR to Degradation Studies of Epoxy Systems"

J. Polym. Sci. ,17,3121-3148, (1979)

[LIN VIEN-91]

D. LIN VIEN, N.B. COLTHUP, W.G. FATELEY, J.G. GRASSELLI

« The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules »

Academic Press, Inc, ISBN 0-12-451160-0, (1991)

[MARCH-85]

J. MARCH

« Advanced Organic Chemistry »

John Wiley & Sons, ISBN 0-471-88841-9, (1985)

[MAY-88]

C. A. MAY

« Epoxy resins, chemistry and technology »

Marcel Dekker, Inc, ISBN 0- 8247- 7690- 9, (1988)



[MOLINIE-92]<sub>1</sub>

P. MOLINIE

"Etude de la neutralisation de la charge électrique déposée par effet couronne à la surface d'un isolant; application au suivi des premiers stades de vieillissement d'un isolateur époxyde"

Thèse de doctorat de l'Université Paris VI, Paris, (1992)

[MOLINIE-92]<sub>2</sub>

P. MOLINIE, M. GOLDMAN

"Electrical characterization of epoxy insulators by the study of the surface potential decay and return : a new interpretation by polarization processes"

Conf. Record of the 4th ICSD, 251-255, (1992)

[NAKANISHI-62]

« IR absorption spectroscopy- practical », (1962)

[NAKAMOTO-78]

K. NAKAMOTO

« Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds »

John Wiley & Sons, ISBN 0-471- 62979- 0, (1978)

[OBENAU-58]

F. OBENAU

« Contamination flashover and creepage pathlength »

Desch. Elektrotechnik, 12, 135-136, (1958)

[PLUEKSAWAN-82]

W. PLUEKSAWAN

« Etude de la dégradation d'une surface isolante sous l'influence d'une décharge électrique superficielle »

Thèse de doctorat de l'université Paul Sabatier, Toulouse, (1982)

[PRATT-78]

B.D.PRATT

"The elements of weathering and tracking in polymeric electrical insulation"

Conf. Record of the 33rd Annual Technical Conference, Section C, 1-10, (1978)

[RANBY-75]

B. RANBY, J.F. RABEK

« Photodegradation, Photo-oxidation and Photostabilization of Polymers »

John Wiley & Sons, ISBN 0 471 70788 0, (1975)

[REYNDERS-79]

J.P. REYNDERS

« PD pulse shape analysis a diagnostic tool »

Conf. Record of the 3rd Int. Symp. on H.V. Eng. , 28-31, (1979)

[RIVATON-93]<sub>1</sub>

A. RIVATON, P. MOREL

« Photo-oxidation of poly(phenylene ether): a reexamination of the mechanism »

Polym. Deg. & Stab. , 35 ,3-15, (1993)

[RIVATON-93]<sub>2</sub>

A. RIVATON

« Photochemistry of poly(butylenterephthalate): 1-Identification of the IR-absorbing photolysis products »

Polym. Deg. & Stab., 41 , 283-296, (1993)

[RIVATON-93]<sub>3</sub>

A. RIVATON

« Photochemistry of poly(butylenterephthalate): 2-Identification of the IR-absorbing photooxidation products »

Polym. Deg. & Stab., 41 , 283-296, (1993)

[SAWA-71]

G. SAWA, J.H. CALDERWOOD

« Dependence of surface conduction current in oxidised polyethylene on electric field at various humidities »  
J. Phys. C. Solid. St. Phys., 4, 193-199 (1971)

[SCHNABEL-78]

W. SCHNABEL, J. KIWI

« Photodegradation »

in « Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers », Elsevier Scientific Publishing Company, ISBN 0-444-41563-7, (1978)

[SCHRADE-57]

J. SCHRADE

« Les résines époxy », Dunod, Paris, (1957)

[STARR-90]

W.T.STARR

"Polymeric Outdoor Insulation"

IEEE Trans. on Elec. Insul., E-I 25, 125-136, (1990)

[STEVENS-81]

G.C.STEVENS

."Cure Kinetics of a Low Epoxide/Hydroxyl Group Ratio Bisphenol A Epoxy Resin-Anhydride System by Infrared Absorption Spectroscopy"

J. Appl. Polym. Sci. , 26, 4259-4278, (1981)

."Cure Kinetics of a High Epoxide/Hydroxyl Group Ratio Bisphenol A Epoxy Resin-Anhydride System by Infrared Absorption Spectroscopy"

J. Appl. Polym. Sci., 26, 4279-4297, (1981)

[TANAKA-78]

T. TANAKA, K. NAITO, J. KITAGAWA

« A basic study on outdoor insulators of organic materials »

IEEE Trans. on Elec. Insul. , EI-13, 184-193, (1978)

[TANAKA-93]

TANAKA et al.

« Aging and related Phenomena in Modern Electric Power Systems »

IEEE Trans. on Elec. Insul. , E-I 28, 826-844, (1993)

[TCHARKHTCHI-93]

A. THARKHTCHI, L. AUDOUIN, J. VERDU

« Chemiluminescence of Diglycidyl Ether of Bisphenol A - Norbornene Anhydride Networks »

J. Biolumin. Chemilumin., 6, 315-323, (1993)

[TOMI-88]

P.TOMI

"Etudes thermocinétiques et Physico-chimiques pour la caractérisation d'une résine époxy thermodurcie; application à l'enrobage de transformateurs secs à enroulements encapsulés"

Thèse de Doctorat de l'université de Nice, (1988)

[VAN KREVELEN-76]

D.W. VAN KREVELEN, P.J. HOFTYZER

« Properties of polymers, their estimation and correlation with chemical structure »

Elsevier Scientific Publishing Company, ISBN 0-444-41467-3, (1976)

[VERDU-84]

J. VERDU

« Vieillissement des plastiques »

AFNOR, ISBN 2 12 425111 2, (1984)

[VERDU]

J. VERDU

« Action de l'eau »

Techniques de l'ingénieur, A 3165, 1-6, (1985)

[WILHEIM-94]

S. WILHEIM, J.L. GARDETTE

« IR identification of carboxylic acids formed in polymer photooxidation »

J. Appl. Polym. Sci., 51, 1411-1420 (1994)

[WILSON-78]

N. WILSON

« Static Charges on Textile Surfaces »

in « Polymer surfaces », ed. by D.T. CLARK & W.J. FREAST, J. Wiley New-York, 121-153 (1978)

[WINTLE-90]

H. J. WINTLE

« Basic Physics of Insulators »

IEEE Trans. on Elec. Insul., E-I 25, 27-44, (1990)

[YAZIMA-80]

N. YAZIMA, M. KOYOMADA, E. KOYANAGI

« Scintillation Inception Voltages on polluted Insulation Surfaces »

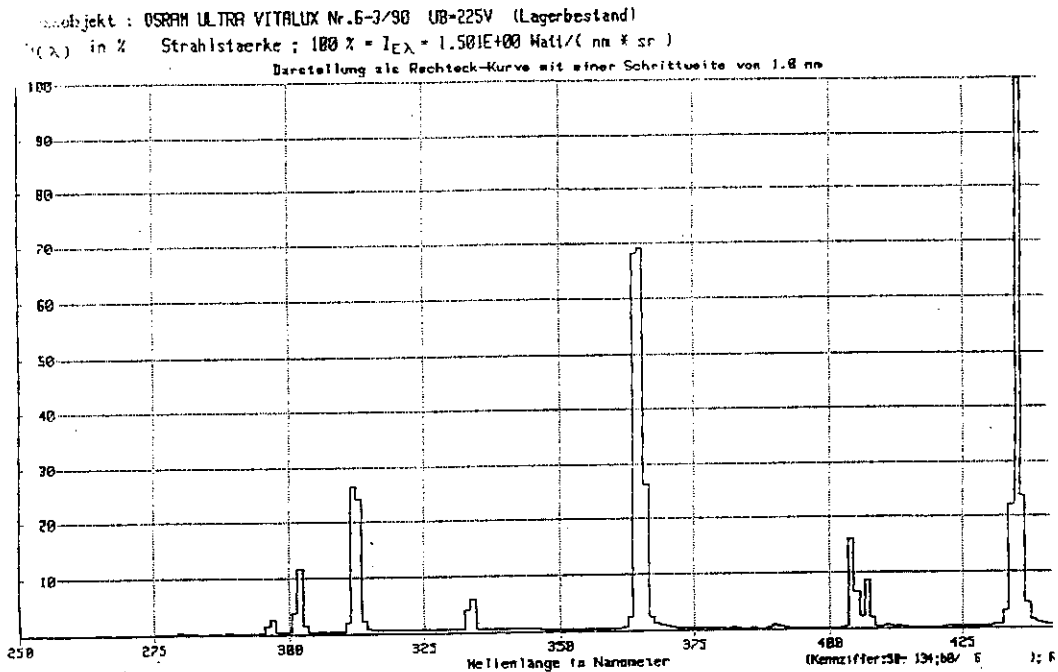
Conf. Record of the 1980 IEEE Int. Symp. on Elec. Insul. , 77-80, (1980)

# **ANNEXES**



# Annexe I : Caractéristiques des lampes UV et des filtres du détecteur UV

## 1) Spectre d'émission caractéristique des lampes ULTRAVITALUX OSRAM 300W (à vapeur de Mercure Haute Pression)



OSRAM ULTRA VITALUX Nr.6-3/90 UB=225V (Lagerbestand)

### Spektrale Strahlstärke

| Lambda : | Milliwatt<br>5nm * sr | Lambda : | Milliwatt<br>5nm * sr |
|----------|-----------------------|----------|-----------------------|
| 250 nm : | 0.205                 | 430 nm : | 62.1                  |
| 255 nm : | 0.891                 | 435 nm : | 2260.0                |
| 260 nm : | 0.988                 | 440 nm : | 93.4                  |
| 265 nm : | 5.23                  | 445 nm : | 32.5                  |
| 270 nm : | 3.41                  | 450 nm : | 28.1                  |
| 275 nm : | 5.29                  |          |                       |
| 280 nm : | 13.4                  |          |                       |
| 285 nm : | 7.49                  |          |                       |
| 290 nm : | 17.6                  |          |                       |
| 295 nm : | 53.2                  |          |                       |
| 300 nm : | 196.0                 |          |                       |
| 305 nm : | 126.0                 |          |                       |
| 310 nm : | 430.0                 |          |                       |
| 315 nm : | 446.0                 |          |                       |
| 320 nm : | 45.8                  |          |                       |
| 325 nm : | 46.4                  |          |                       |
| 330 nm : | 75.6                  |          |                       |
| 335 nm : | 158.0                 |          |                       |
| 340 nm : | 50.7                  |          |                       |
| 345 nm : | 44.0                  |          |                       |
| 350 nm : | 38.0                  |          |                       |
| 355 nm : | 35.9                  |          |                       |
| 360 nm : | 51.3                  |          |                       |
| 365 nm : | 2500.0                |          |                       |
| 370 nm : | 76.2                  |          |                       |
| 375 nm : | 31.7                  |          |                       |
| 380 nm : | 29.3                  |          |                       |
| 385 nm : | 23.9                  |          |                       |
| 390 nm : | 38.2                  |          |                       |
| 395 nm : | 19.4                  |          |                       |
| 400 nm : | 22.1                  |          |                       |
| 405 nm : | 463.0                 |          |                       |
| 410 nm : | 114.0                 |          |                       |
| 415 nm : | 24.5                  |          |                       |
| 420 nm : | 23.4                  |          |                       |
| 425 nm : | 28.0                  |          |                       |

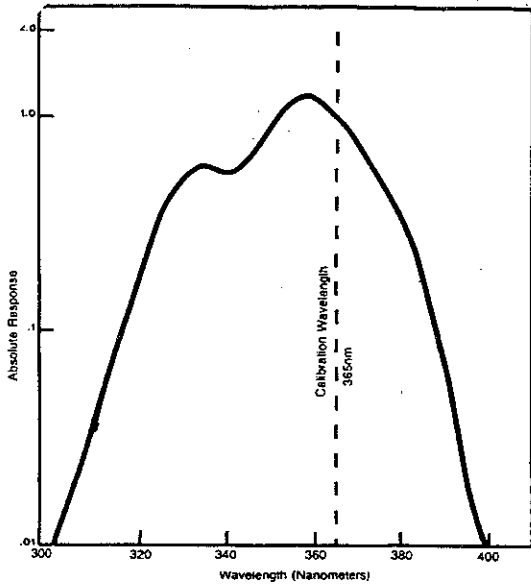
### Watt/sr ( 1nm Integration in den Bereichen )

|              |        |
|--------------|--------|
| 250-280 nm = | 0.0205 |
| 280-315 nm = | 1.26   |
| 315-380 nm = | 3.2    |
| 315-350 nm = | 0.467  |
| 315-400 nm = | 3.31   |
| 250-400 nm = | 4.58   |
| 250-450 nm = | 7.72   |

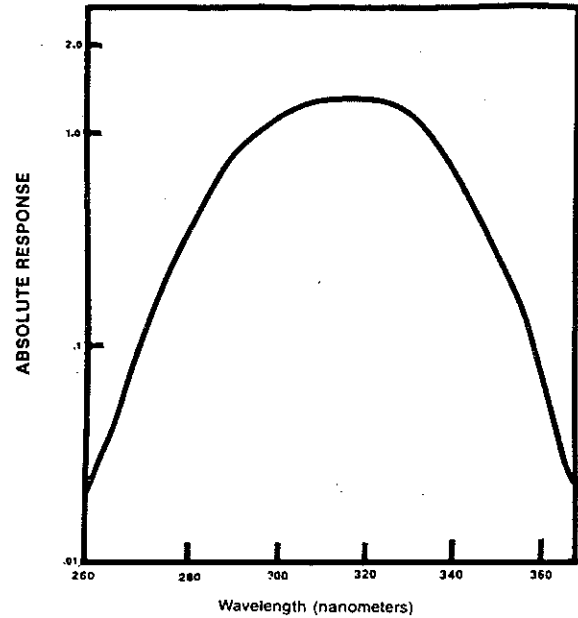
### Elektrische Daten

|                |       |
|----------------|-------|
| PL in Watt =   | 286.8 |
| UB in Volt =   | 225.0 |
| JL in Ampere = | 1.34  |

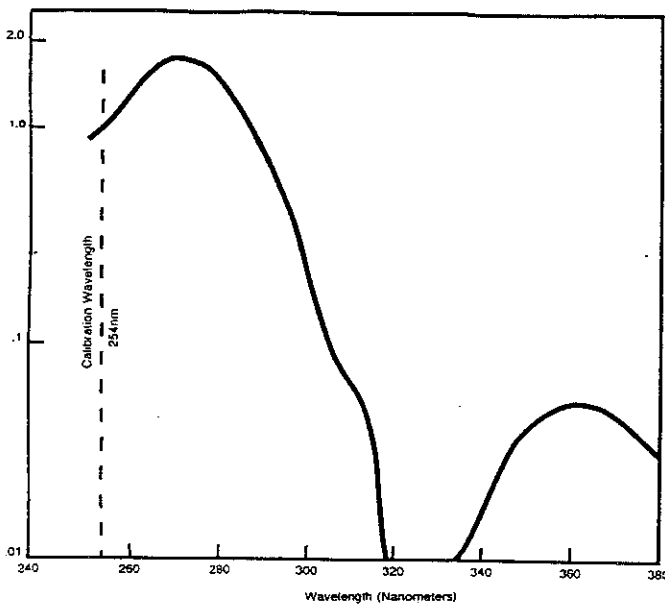
2) Réponses spectrales des filtres « UVX » correspondant au « Radiomètre ORIEL »  
(utilisé pour les mesures d'intensité d'UV)



"TYPICAL ABSOLUTE SPECTRAL RESPONSE: UVX-36 SENSOR"



TYPICAL ABSOLUTE SPECTRAL RESPONSE: UVX-31 SENSOR



"TYPICAL ABSOLUTE SPECTRAL RESPONSE: UVX-25 SENSOR"

The UVX-36 Sensor is designed and calibrated to accurately measure 365nm radiant incidence from line-type mercury arc sources.

The above absolute response curve is typical. Individual sensors may exhibit response variations of  $\pm 10\%$  at wavelengths distant from the calibration point, but all are accurately calibrated to a response of 1.00 at the 365nm calibration wavelengths.

Ultra-Violet Products recommends recalibration/recertification every six months. The actual time that a sensor will remain within tolerance, however, is dependent on factors such as care of handling and total dosage of radiation to the sensor filters. To minimize this dosage it is suggested that the sensor be exposed only for the amount of time necessary to actually take a measurement.

The UVX-31 Sensor is designed and calibrated to accurately measure radiant incidence from UVB lamps (310 nm peak).

Ultra-Violet Products, Inc. recommends recalibration/recertification every six months. The actual time that a sensor will remain within tolerance, however, is dependent on factors such as care of handling and total dosage of radiation to the sensor filters. To minimize this dosage it is suggested that the sensor be exposed only for the amount of time necessary to actually take a measurement.

The UVX-25 Sensor is designed and calibrated to accurately measure 254nm radiant incidence from low pressure mercury arc sources.

The above absolute response curve is typical. Individual sensors may exhibit response variations of  $\pm 10\%$  at wavelengths distant from the calibration point, but all are accurately calibrated to a response of 1.00 at the 254nm calibration wavelengths.

Ultra-Violet Products recommends recalibration/recertification every six months. However, the actual time that a sensor will remain within tolerance depends primarily on the total dosage of 254nm radiation received. The effect of cumulative exposure is to degrade the transmission of the sensor filter, resulting in a corresponding decrease in sensor sensitivity. As a worst case example, a drop in sensitivity of 5% may be experienced after a cumulative dose of 70 mW-h/cm<sup>2</sup> (milliWatt hours per centimeter squared). That is to say, 70 full hours at 1 mW/cm<sup>2</sup> or 10 mW/cm<sup>2</sup> for 7 hours, or equivalent. Thus if the total dosage over a 6 month period does not exceed this amount, the user may elect to extend the period between calibrations. In any event it is suggested that the sensor be exposed only for the amount of time necessary to actually take a measurement.

## Annexe II : Mise en oeuvre de éprouvettes

### 1) Etude d'éprouvettes adaptées

L'objectif était de disposer d'éprouvettes en résine époxy non chargée, dont les caractéristiques soient représentatives de celles d'isolateurs réels, et qui soient de plus adaptées aux techniques de caractérisation utilisées dans notre étude du vieillissement.

Les exigences fixées étaient:

- **un état de surface défini et contrôlé** (surface moulée, rugosité contrôlée, pas d'agent de moulage polluant la surface)
- **une géométrie reproductible**, compatible avec les mesures de DPS (Déclin de Potentiel de Surface)
- **présence d'inserts métalliques** permettant d'appliquer une tension électrique
- **une interface résine-insert de qualité, sans défaut** (pas de bulle d'air, de retrait de résine,...).

Pour obtenir un tel résultat de façon reproductible, de nombreux essais ont été nécessaires, et plusieurs prototypes de moules ont été successivement élaborés. Le tableau 2 rassemble les principales modifications successives qui ont été essayées avant d'obtenir le moule final présenté page suivante.

### 2) Conditions de mise en oeuvre

Le tableau 1 présente la procédure de mise en oeuvre utilisée.

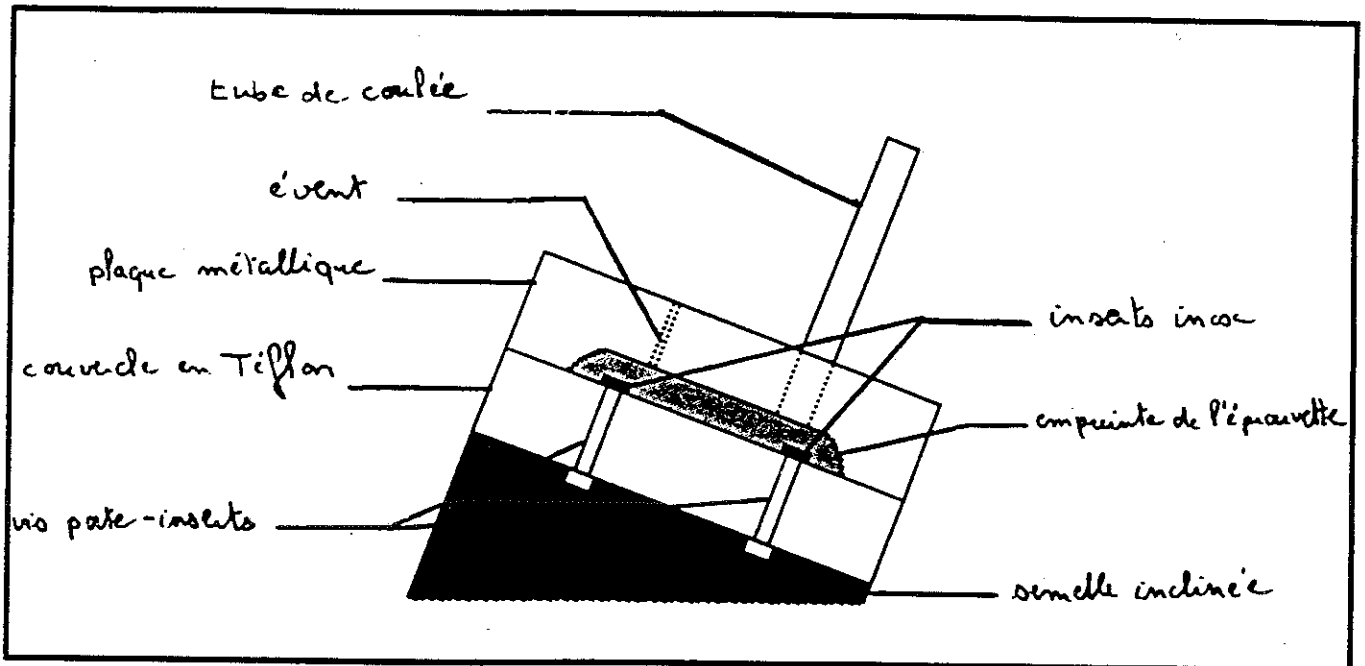
|   | conditions opératoires  |  |
|---|---|--|
|   | résine A  | résine B   |
| mise en chauffe des moules dans l'étuve | au moins 2 heures   |  |
|   | 140 °C  | 130 °C   |
| préparation des mélanges                | CY 225 (100 pp)<br>HY 925 (80 pp)                             | B 46 (100 pp)<br>HY 918 (38 pp)<br>DY 062 (0.2 pp) |
|   | 40 °C   | 110 °C   |
| dégazage                                | quelques minutes  |  |
| coulée                                  | aussi rapide que possible, pour éviter la formation de bulles |  |
| cuisson                                 | 140 °C  | 130 °C   |
|   | pendant 3 fois le temps de gel                                |  |
| démoulage                               |   |  |
| post-cuisson                            | 140 °C pendant 8 heures                                       |  |

Les éprouvettes sont réalisées par coulée à la pression atmosphérique. Le mode opératoire est résumé dans le tableau ci-dessus. Le temps de gel est l'instant au bout duquel la résine commence à prendre en masse. Il est d'environ 17-18 minutes pour les deux résines dans nos conditions opératoires. Après la post-cuisson, les éprouvettes sont laissées dans l'étuve pour refroidir lentement.

*Tableau 1*



### 3) Schéma du moule utilisé



### 4) Essais successifs avant d'arriver au moule définitif présenté ci-dessus

| Modification   | Avantage(s)  | Inconvénient(s)   | Résultat   |
|--|--|---|--|
| Augmentation de la masse thermique des vis porte-inserts         | Eviter le refroidissement de l'insert par la matière fraîche           | Aucun   | Positif  |
| Serrage des inserts par l'intermédiaire de ressorts              | Eviter de marquer le téflon et assurer un serrage reproductible        | Infiltrations de résine sur les inserts (ressorts trop faibles) | Négatif (infiltrations fréquentes de résine sur les inserts) |
| Serrage des inserts par l'intermédiaire de rondelles Bellevilles | Serrage important mais permettant une compensation                     | serrage délicat à doser   | Positif  |
| Elargissement du trou pour vis porte-insert                      | Donner un jeu latéral aux inserts pour accompagner le retrait          | Mauvais contrôle de l'horizontalité des inserts                 | Négatif (inserts penchés et infiltrations)                   |
| Téflonnage des inserts   | Assurer l'étanchéité au niveau des inserts en empêchant l'infiltration | Pollution de l'interface résine-insert                          | Négatif (présence de téflon à l'interface)                   |
| Polissage des inserts  | Améliorer l'étanchéité insert-téflon                                   | Le polissage rend l'insert bombé en surface                     | Négatif (infiltrations locales non prévisibles)              |
| Trou d'échappement dans les vis porte-insert                     | Eviter les bulles provenant de l'air emprisonné                        | Aucun   | Positif (plus aucune bulle)                                  |
| Coulée isolée (tube téflon)                                      | Eviter le réchauffement de la résine dans la coulée                    | Aucun   | Positif (bonne compensation)                                 |
| Inclinaison du moule pendant la coulée                           | Eviter l'emprisonnement de bulles dans la coulée                       | Aucun   | Positif (coulée facilitée et sans les glouglous)             |

Tableau 2

## 5) Résultats

**L'état de surface final** est celui d'une face moulée, et non polluée par un agent de démoulage grâce à l'emploi d'un couvercle téflon. La rugosité moyenne est de l'ordre de 2 microns.

**La reproductibilité de la géométrie** est assurée par l'emploi d'un moule fermé au lieu du moule ouvert initial qui donnait libre cours à des ménisques de formes incontrôlées. De plus, un choix adapté des températures respectives moule-matière permet d'assurer un bon état de surface pour toutes les faces en contact avec le moule.

**L'interface résine-insert** a été contrôlée de façon systématique:

-par examen visuel et par microscopie optique, pour détecter la présence des bulles éventuelles, dont l'apparition inévitable lors des premiers essais a pu être finalement supprimée.

-par profilométrie à l'aide d'un palpeur mécanique, pour détecter les infiltrations ou les retraits de résine au niveau des inserts. Le pourcentage d'éprouvettes présentant des défauts de ce type a pu être diminué grâce à différentes astuces, mais pas complètement annulé.

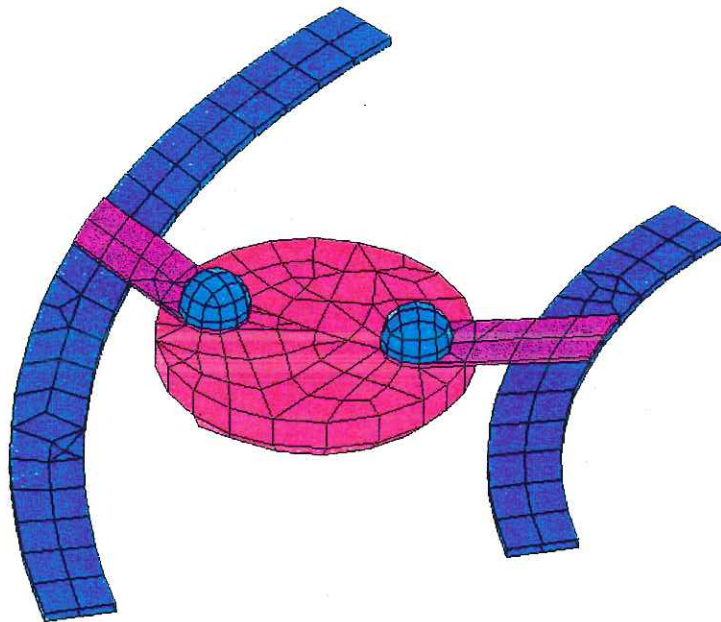
**L'état de réticulation** a également été vérifié grâce à des mesures de températures de transition vitreuse par DSC. Cela nous a permis d'éliminer les éprouvettes présentant des états de réticulation défectueux (mauvais lots de matière, mauvais mélange, ...).

## 6) Conclusion

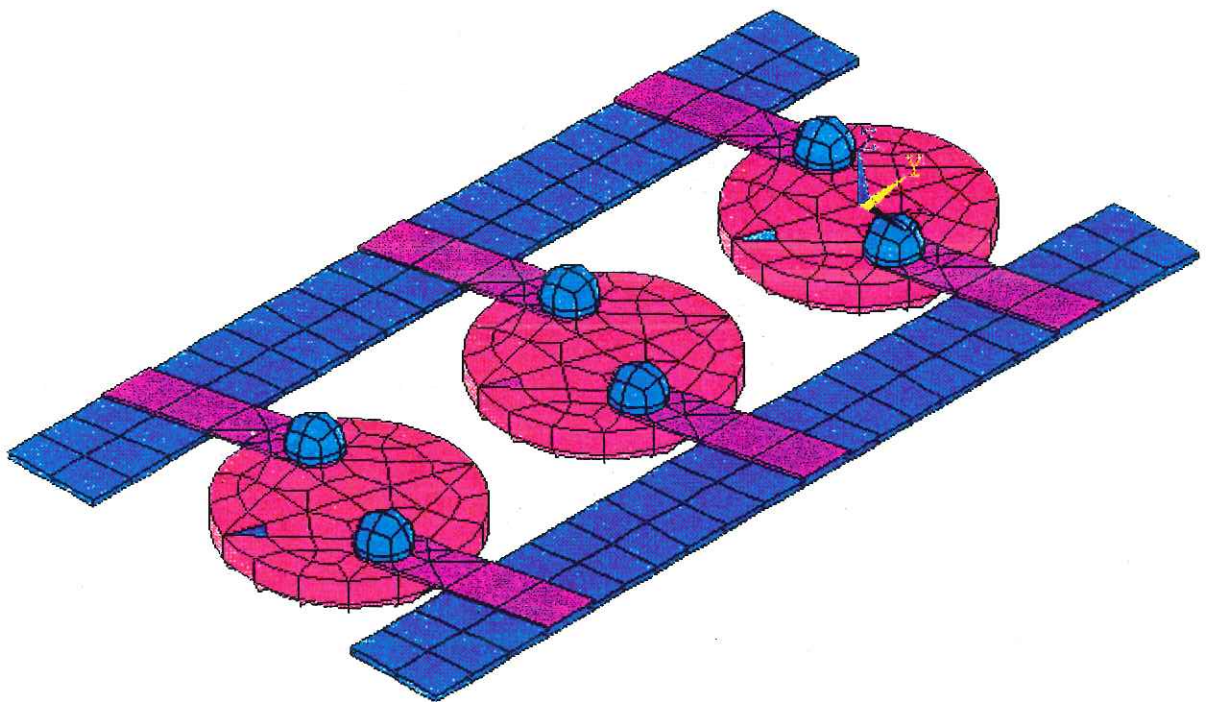
La procédure de coulée mise au point a permis la fabrication d'une centaine d'éprouvettes répondant aux caractéristiques définies au départ. La sélection effectuée nous permettra d'exploiter au mieux les résultats en vieillissement (sans avoir à mettre en cause des défauts de fabrication).

### Annexe III : Calculs de répartition du champ électrique sur les éprouvettes

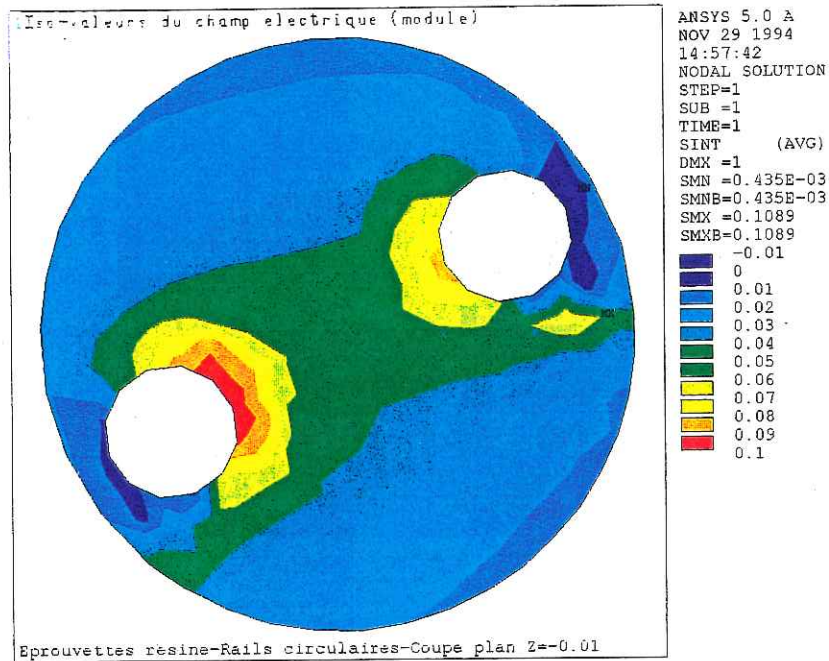
1) Configuration « en enceinte de laboratoire » (maillage)



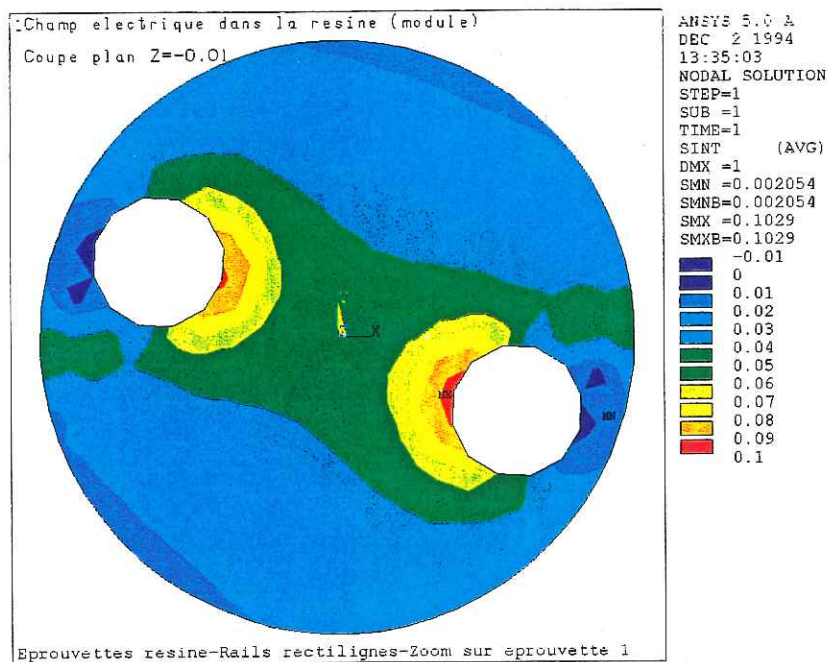
2) Configuration « en conditions de service » (maillage)



- 3) Configuration « en enceinte de laboratoire » : valeurs du module du champ électrique :  
 le champ maximal est **0.24V/mm** au voisinage immédiat de l'insert intérieur (pour  $\Delta V=1$  Volt)



- 4) Configuration « en conditions de service » : valeurs du module du champ électrique :  
 le champ maximal est **0.23V/mm** au voisinage immédiat de l'insert (pour  $\Delta V = 1$  volt)







## Résumé

L'objectif principal de l'étude est de déterminer les rôles respectifs de deux types de contraintes - climatiques et électrique - dans la phase précoce du vieillissement des isolateurs électriques, en l'absence de décharges électriques détectables. Deux systèmes époxy-anhydride bisphénoliques différents et un système cycloaliphatique ont été étudiés. Les résultats obtenus montrent que le vieillissement climatique est dominé par la photodégradation dans le cas des systèmes bisphénoliques et par l'hydrolyse dans le cas du système cycloaliphatique. L'analyse des fonctions chimiques attaquées et des produits formés a permis l'élaboration des schémas réactionnels de dégradation les plus probables. Concernant les propriétés électriques, le vieillissement climatique se traduit par une augmentation de conduction de surface - en présence d'eau - attribuable à la formation de produits très hydrophiles. Des phénomènes de vieillissement purement électriques appelés "cheminements" ont été observés uniquement dans une atmosphère protégée des UV et de la pluie. Ces phénomènes n'ont par contre jamais été constatés lorsqu'une augmentation de conduction de surface - due au vieillissement climatique - était permise. Seules des réactions électrochimiques à l'interface résine-insert sont alors observées. De ces résultats nous avons pu déduire le rôle-clé joué par l'augmentation de conduction de surface : par ce biais, le vieillissement climatique retarde les manifestations violentes du champ électrique. Cette étude a également permis de repousser l'idée d'utiliser les UV pour simuler ou accélérer le vieillissement électrique d'isolateurs. Par contre, l'effet bénéfique d'une légère conduction de surface pourrait être utilisé pour améliorer la tenue à long terme des isolations.

## Abstract

It has been determined the respective roles of both types of stresses - electrical and environmental - in the very early stage of insulators ageing when no electrical discharges can be detected. Two different bisphenolic epoxy-anhydride systems and a cycloaliphatic one - respectively used in indoor and outdoor conditions - have been investigated. Our results show that weathering is dominated by photodegradation in the case of bisphenolic systems and by hydrolysis in the cycloaliphatic's one. From the analysis of both the attacked chemical bonds and the resulting degradation products we propose probable degradation mechanisms. From the electrical point of view weathering causes a strong increase of the surface conduction when water is present. This could be attributed to the appearance of highly hydrophilic degradation products on the surface of aged samples. On the other hand a pure electrical ageing phenomenon called tracking has been observed on samples placed in an atmosphere free of rain and UV. This phenomenon is not observed when an increase of surface conduction is caused by weathering. We conclude on the key-role of the surface conduction concerning the appearance of strong electrical degradation of the insulator surface. This study also allows to dismiss the idea of using UV to simulate or accelerate the electrical ageing. However the beneficial effect of a slight surface conduction could be used in the future to improve the long term ageing resistance of high voltage insulation.

## Mot-clés

RESINE EPOXY  
PHOTODEGRADATION  
VIEILLISSEMET ELECTRIQUE  
IRTF

DECLIN DE POTENTIEL  
CONDUCTION DE SURFACE  
HYDROPHILIE  
MECANISMES DE DEGRADATION



